N° d'ordre: 525

THESE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard LANG

Ingénieur E.N.S.C.S.

Attaché de recherches au C.N.R.S.

"CONSTRUCTION D'UN DIFFRACTEUR A ELECTRONS DE FAIBLE ENERGIE METALLIQUE ET DEMONTABLE APPLICATION A L'ETUDE DE CRISTAUX ISOLANTS: MUSCOVITE, PHLOGOPITE"

Soutenue le 3 mai 1969 devant

la Commission d'examen:

M.M. S.GOLDSZTAUB Président

R.WEISS Examinateur

H.CURIEN Examinateur

N° d'ordre: 525

THESE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard LANG

Ingénieur E.N.S.C.S.

Attaché de recherches au C.N.R.S.

"CONSTRUCTION D'UN DIFFRACTEUR A ELECTRONS DE FAIBLE ENERGIE METALLIQUE ET DEMONTABLE APPLICATION A L'ETUDE DE CRISTAUX ISOLANTS: MUSCOVITE, PHLOGOPITE"

Soutenue le 3 mai 1969 devant

la Commission d'examen:

M.M. S.GOLDSZTAUB Président

R.WEISS Examinateur

H.CURIEN Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

- Doyen : Professeur J.H. VIVIEN.

- Doyens honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT.

- Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, E. WOLFF, J. YVON.

- Maître de Conférence honoraire : R. WEIL.

- Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et embryologie expérimentale
A. MAILLAND	T	Physicochimie du pétrole
S. GORODETZHY	T.	Physique générale et physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides

./.

J. BYE	T.	Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie général
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.M. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire

./.

D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	P.S.C.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	P.S.C.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J. BLOCH	T.	Chimie

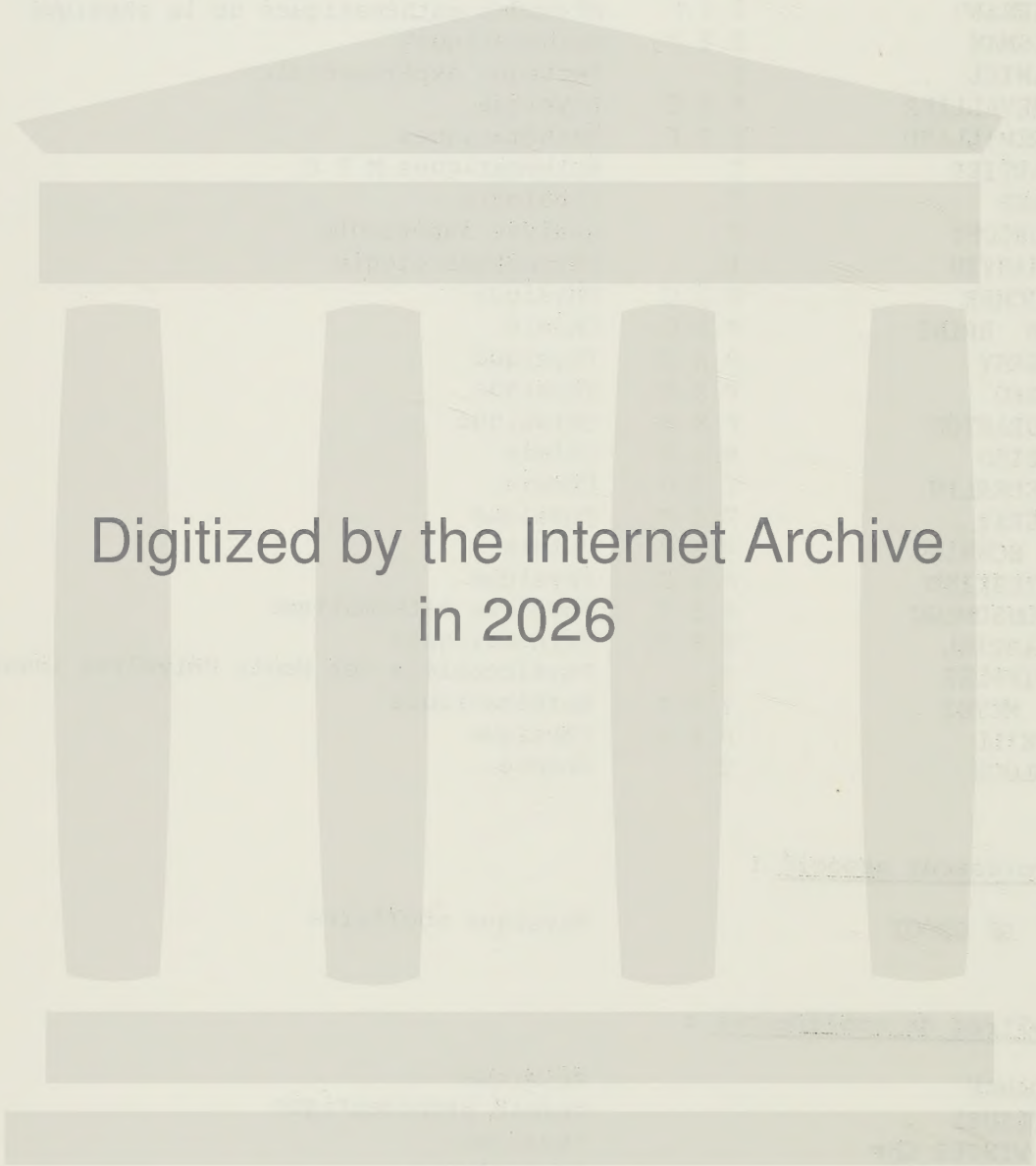
- Professeur associé :

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire

- Maîtres de conférences :

H. DANAN	Physique
A. CLAUSS	Chimie propédeutique
Mme WINTER Chr	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
R. OMNES	Physique théorique

./.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547007_0011

Mme D. CAGNIANT	Chimie
E FOLLENIUS	Zoologie
J. LUCAS	Géologie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F GAUTIER	Physique propédeutique
G SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L VERDIER	Mathématiques
J.M LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

- Maître de conférences associé :

V. AVANISSIAN ..... Mathématiques

- Secrétaire :

G. SAINT-PE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et de Pétrographie de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg sous la direction de

Monsieur le Professeur GOLDSZTAUB.

Je le prie d'accepter l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt et la bienveillance qu'il m'a toujours témoignés.

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur CURIEN, Directeur Scientifique au C.N.R.S., et à Monsieur le Professeur WEISS qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur HOLLAND, Directeur du Central Research Laboratory de la Compagnie Edwards High Vacuum Int. Ltd., qui m'a accueilli dans son Laboratoire et initié aux techniques de l'ultra-vide.

Je suis tout spécialement reconnaissant à Monsieur BURGGRAF pour le soutien constant et efficace qu'il m'a apporté.

Je ne veux pas manquer de remercier Monsieur DEVILLE pour les discussions que nous avons eues ensemble.

Mes remerciements vont également aux autres personnes qui m'ont aidé dans ce travail et, en particulier, aux techniciens qui ont participé à la construction des différents appareillages.

- Table des matières -

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I CONSTRUCTION DE L'APPAREILLAGE

§ 1. Situation de départ 3

§ 2. Conditions d'obtention d'un ultra-vide..... 6

§ 3. Production du vide 10

§ 4. Chambre de diffraction 16

CHAPITRE II CRISTAUX ISOLANTS

§ 1. Seuil de charge 23

§ 2. Interprétation par l'émission secondaire 24

§ 3. Temps de charge 29

§ 4. Méthodes d'étude aux très faibles énergies 34

§ 5. Décharge et "histoire" de la surface 39

§ 6. Charge positive 49

CHAPITRE III OBSERVATIONS SUR LA MUSCOVITE ET AUTRES MICAS 52

§ 1. Interprétation de la géométrie des diagrammes 53

§ 2. Application à la muscovite 55

§ 3. Clivage sous vide 60

§ 4. Symétrie des diagrammes 68

§ 5. Action des gaz 78

RESUME 81

BIBLIOGRAPHIE 83

APPENDICE 85

- INTRODUCTION -

Les électrons de faible énergie (ou électrons lents) sont définis comme ayant des énergies comprises entre quelques volts et plusieurs centaines de volts. La longueur d'onde associée est d'environ 3Å à 15V et de 0,5Å à 500V.

Leur principal caractère est une très forte absorption par la matière: seules les couches les plus superficielles d'un cristal participent aux phénomènes de diffraction. Un faisceau d'électrons lents constitue donc une sonde très sensible pour les études de surfaces; leur pénétration peut être réglée en modifiant leur énergie.

La diffraction électronique fut découverte en 1927 par Davisson et Germer[1], précisément avec des électrons lents, au cours d'une étude de la diffusion des électrons par les solides. Ils mesuraient les distributions énergétique et angulaire d'électrons diffusés par un métal polycristallin; la plupart de ces électrons avaient une énergie très faible, mais quelques-uns possédaient encore l'énergie du faisceau primaire. Par accident, leur cible (nickel) recristallisa en plusieurs gros cristaux, donnant naissance à une distribution angulaire nouvelle contenant une structure fine complexe.

L'idée que la diffusion des électrons par un métal pouvait dépendre de sa structure cristalline fut confirmée par des expériences faites sur un monocristal; ces derniers résultats furent interprétés, grâce à la théorie de De Broglie, en termes de diffraction électronique.

Le fait que, seule, une très petite fraction des électrons diffusés le sont sans perte d'énergie et fournissent le diagramme de diffraction soulève le problème de la détection de faisceaux très peu intenses d'électrons lents.

Suivant la solution donnée à ce problème, on distingue deux groupes de méthodes:

1) La méthode de Davisson et Germer consistait à explorer le champ de diffraction, point par point, à l'aide d'une cage de Faraday mobile reliée à un électromètre. Mais ils ne poursuivirent pas ce travail et, depuis lors, seuls Farnsworth[2] et son équipe continuèrent dans cette voie, tout en améliorant l'appareillage[3].

2) Ce n'est que récemment que la diffraction des électrons lents commença à se développer, lorsqu'une nouvelle méthode fut mise au point par Scheibner, Germer, Hartman[4], reprenant une idée d'Ehrenberg[5], et fut perfectionnée par Lander, Morrison, Unterwald[6]. Elle consiste à post-accélérer les électrons lents diffractés, de manière à rendre le diagramme visible sur un écran fluorescent.

- Chapitre I -

CONSTRUCTION DE L'APPAREILLAGE

---

§1. SITUATION DE DEPART

L'utilisation d'électrons lents pour étudier les surfaces figurait au programme de recherches du laboratoire du Pr. Goldsztaub avant 1960. On s'était orienté vers la réalisation d'un dispositif comprenant:

- un canon à électrons rapides,
- une zone de ralentissement avant l'échantillon,
- une zone de post-accélération après l'échantillon,
- un écran fluorescent,

les modifications de la vitesse des électrons étant produites par des lentilles électrostatiques. Mais on s'était heurté à de nombreuses difficultés matérielles et celles-ci provenaient notamment de ce que les techniques de production de vides poussés et propres étaient encore mal connues et peu pratiques.

Le succès de Scheibner et al.[4], qui réussit à faire fonctionner un diffracteur utilisant la post-accélération des électrons diffractés au moyen de grilles, nous décide à entreprendre la construction d'un appareil basé sur le même principe.

Mais les possibilités du laboratoire nous conduisent à une réalisation différente. L'absence d'un souffleur de verre, l'existence d'un atelier de mécanique, nous font préférer un appareil en métal à un appareil en verre, tel que celui de Scheibner. C'est ainsi que nous sommes amenés à construire et à faire fonctionner le premier diffracteur à électrons lents à enceinte métallique[7] (figures 1 et 2).

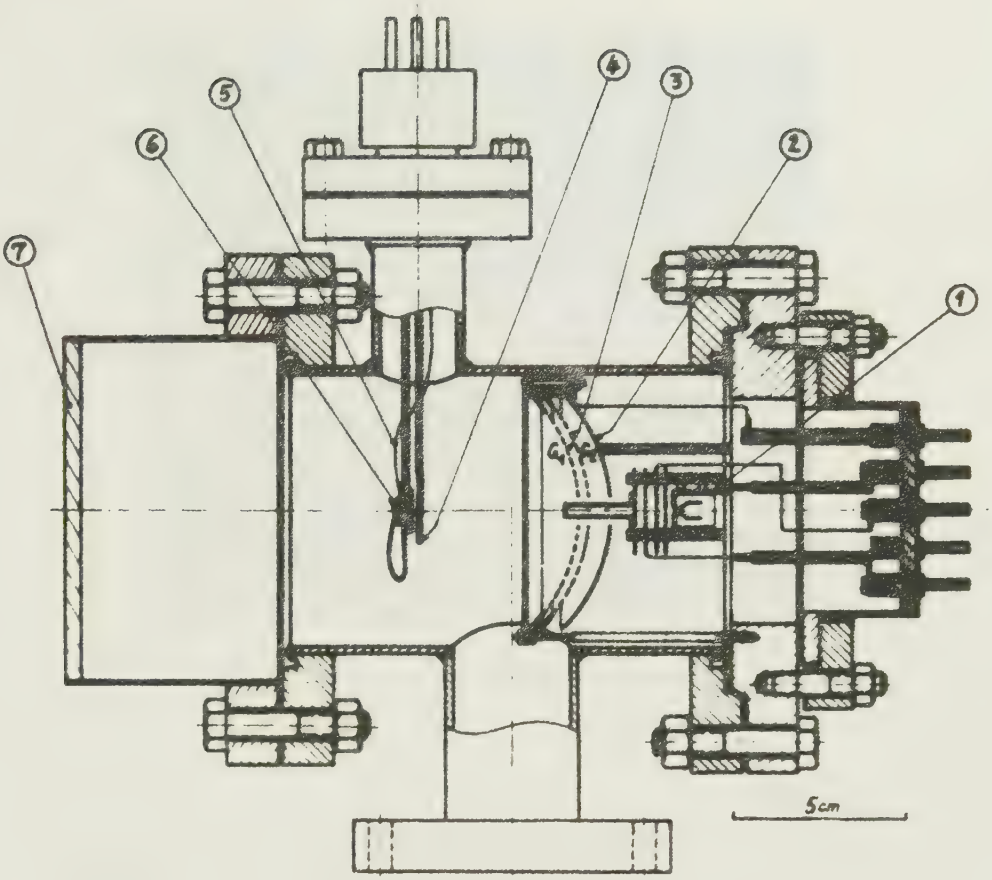


Figure 1. Plan du diffracteur.

(1) Canon à électrons
(2) Ecran fluorescent
(3) Grilles G_1 et G_2
(4) Filament de tungstène
(5) Thermocouple
(6) Cristal
(7) Hublot d'observation.

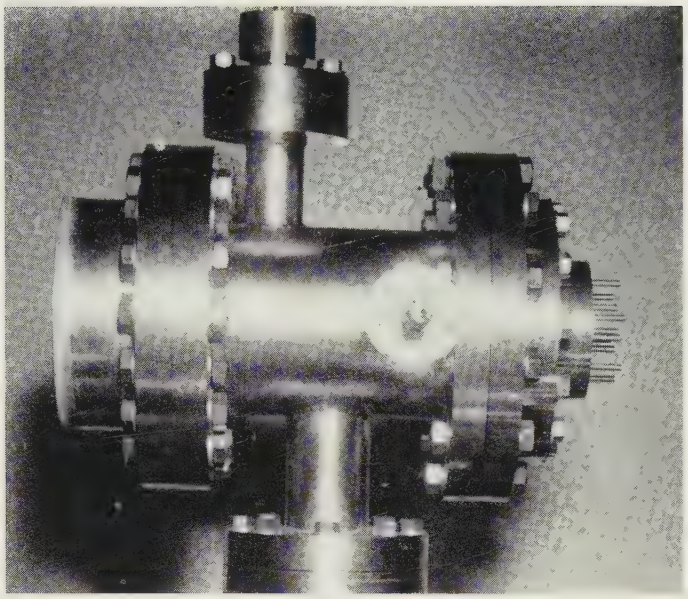


Figure 2 — Vue du premier diffracteur.

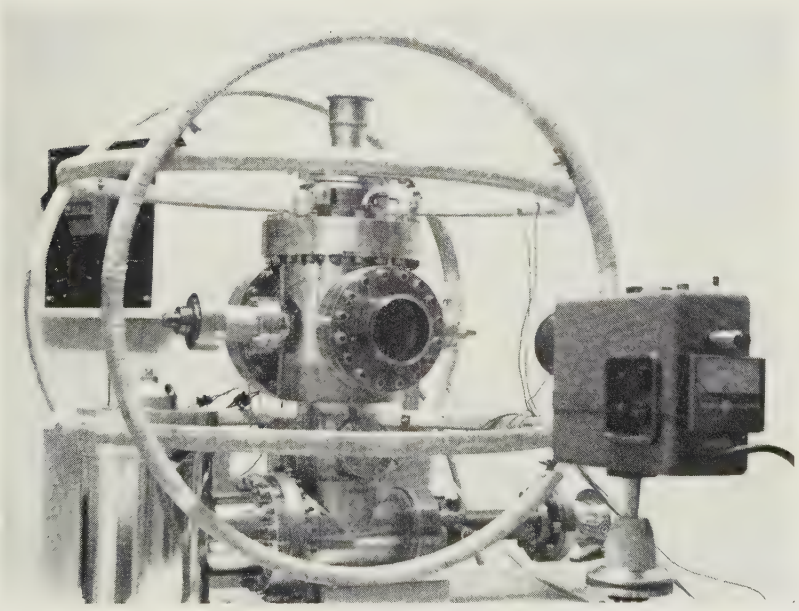


Figure 3 — Vue du second diffracteur.

Celui-ci présente l'avantage d'être entièrement démontable, ce qui est précieux dans la période de mise au point (facilités de modification) et offre ensuite dans la période d'expérimentation une grande flexibilité opératoire (adjonction de dispositifs auxiliaires).

D'autre part, l'exploitation intégrale des possibilités de la pompe ionique au titane nous permet de simplifier le groupe de pompage, en éliminant la pompe à diffusion intermédiaire.

Par la suite, nous avons construit un second diffracteur plus perfectionné (figure 3).

§ 2. CONDITIONS D'OBTENTION D'UN ULTRA-VIDE

1) Généralités sur l'ultra-vide

Nous adoptons comme unité de pression le torr (1torr = 1mmHg) et nous définissons l'ultra-vide comme le domaine des pressions inférieures à 10^{-8}torr.

A 10^{-8}torr, il y a environ un million fois plus de molécules fixées sur les parois de l'enceinte qu'il n'y a de molécules dans le volume. Le vide est donc limité par le dégazage des parois qui constituent une réserve de gaz énorme.

Exemple: à 10^{-8}torr, il y a (à 0°C) $3,5 \times 10^{8}$ molécules par cm^3; d'autre part, une couche monomoléculaire de gaz représente 2×10^{15}molécules par cm^2. Si l'on considère un cube de 10cm de côté (volume: $1000cm^3$, surface: $600cm^2$), on trouve que le rapport du nombre de molécules fixées à la surface au nombre de molécules contenues dans le volume est de $3,5 \times 10^{6}$.

Il existe deux façons d'améliorer le vide:

- soit augmenter la vitesse de pompage,
- soit diminuer le dégazage des parois.

La première méthode aboutirait à employer des pompes de vitesse démesurée dans des conditions n'excluant pas une contamination de l'échantillon.

La deuxième méthode est la plus rationnelle et la plus économique. Elle consiste à diminuer le dégazage des parois par

un étuvage, qui libère de grosses quantités de gaz provenant directement des surfaces exposées au vide (adsorption) et, par diffusion, de l'intérieur des parois (absorption). Cet étuvage permet d'abaisser la pression de plusieurs puissances de dix.

Exemple: considérons une enceinte de 5000cm^2 de surface interne. Le taux de dégazage pour une surface d'acier inoxydable non étuvée est de l'ordre de 10^{-10}torr l/s/cm^2. La pression limite est déterminée par l'équation: $p_{lim} = Q/D$, Q étant le flux de dégazage et D le débit de la pompe. D'où:

$$5000 \times 10^{-10} = p_{lim} \times D$$

Si l'on veut atteindre une pression limite de 10^{-10}torr, il faut une pompe de débit 5000l/s.

Après étuvage, le taux de dégazage est réduit à 10^{-12}torr l/s/cm^2, d'où l'équation:

$$5000 \times 10^{-12} = p_{lim} \times D$$

Pour atteindre la même pression de 10^{-10}torr, il suffit maintenant d'une pompe de 50l/s.

2) Les matériaux

Des considérations précédentes découlent plusieurs impératifs concernant les matériaux utilisables:

- tension de vapeur négligeable à la température ordinaire et à la température d'étuvage,
- faible taux de dégazage,
- résistance mécanique à température élevée,
- résistance chimique à l'oxydation, pour ce qui est de la corrosion des surfaces externes pendant l'étuvage et de la propreté des surfaces internes lors des remises à l'air.

Parmi les métaux et alliages courants, c'est l'acier inoxydable qui remplit le mieux ces conditions, tout en étant d'un emploi facile. En ce qui concerne les joints et les isolants, sont exclus en particulier les matériaux organiques.

3) Les techniques d'assemblage

a) enceinte métallique

L'appareil se présente comme un ensemble de tubulures munies de brides. Les assemblages permanents sont faits par soudure à l'arc sous argon, les assemblages démontables par des joints métalliques. L'acier inoxydable employé est le NS 22S; les tubes ont une épaisseur de 2 mm.

La finition comprend le nettoyage des soudures (brosse métallique), le nettoyage par un solvant liquide (trichloréthylène) et le polissage électrolytique. Ce dernier traitement décape la surface, la rend brillante, facile à nettoyer,et diminue la surface réelle exposée au vide en nivelant les aspérités.

b) brides et joints

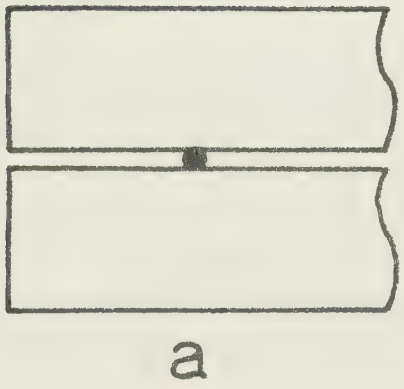
Nous nous sommes servis de plusieurs types de joints :

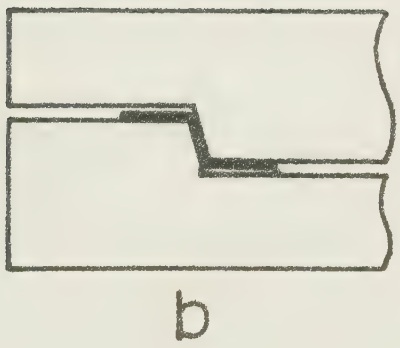
- joints toriques en fil d'aluminium à 99,99%, de diamètre 0,8 mm; l'étanchéité est produite par compression; les brides sont symétriques; un anneau de centrage est utile pour empêcher le joint de trop fluer à l'étuvage (figure 4a);
- joints coniques en tôle de cuivre mince d'épaisseur 0,2 à 0,4 mm; l'étanchéité est produite par cisaillement; les brides sont dissymétriques (figure 4b);
- joints plats en tôle de cuivre épaisse de 2 mm; l'étanchéité est produite par pénétration de couteaux; les brides sont symétriques (figure 4c).

c) fenêtres et passages de courant étanches

Il s'agit d'assembler des matériaux de coefficients de dilatation très différents (verre ou céramique d'une part, acier inoxydable d'autre part). Nous avons renoncé à la céramique, des porosités étant apparues après un certain nombre d'étuvages.

Nous employons donc des assemblages verre-métal-acier inox, avec le Kovar comme intermédiaire: celui-ci se soude directement au verre au molybdène d'une part, à l'acier inox d'autre part.





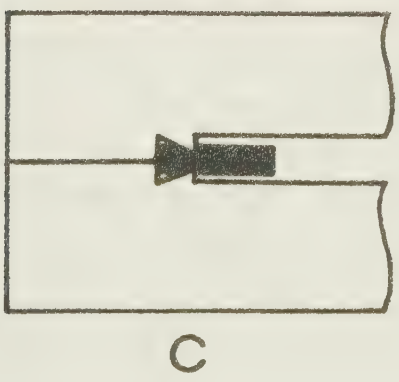


Figure 4 Joints métalliques.

§ 3. PRODUCTION DU VIDE

Si l'on dispose d'une pompe de débit D (supposé constant en fonction de la pression), le vide limite est déterminé par l'équation :

$$Q_{pompe} = p_{lim} \times D = Q_{dégazage} + Q_{fuites}$$

qui exprime l'égalité entre le flux de gaz absorbé par la pompe et celui provenant des principales sources de gaz de l'appareil à vider.

On examinera successivement :

- les pompes et le circuit de vide,
- le dégazage et le cycle de pompage,
- la détection des fuites.

1) Le circuit de vide (figure 5)

a) pompage primaire

Il s'agit d'évacuer l'enceinte jusqu'à une pression comprise entre 10^{-2} et 10^{-3}torr.

Au début, nous nous sommes servis d'une pompe à palettes à deux étages, munie d'un piège à zéolite destiné à arrêter les vapeurs d'huile provenant de la pompe.

Les précautions suivantes sont prises pour minimiser une contamination éventuelle:

- le piège est dégazé avant chaque pompage,
- dès que la pression tombe au-dessous de 10^{-1}torr, on réduit au moyen d'un robinet la conductance de la canalisation de pompage (au-dessus de 10^{-1}torr, le flux d'air pompé est suffisant pour empêcher toute rétrodiffusion); au-dessous de 5×10^{-2}torr, on ferme presque le robinet et c'est pratiquement le piège à zéolite seul qui termine le pompage jusqu'à 10^{-2}torr;
- on démarre la pompe au titane: il s'y produit une décharge qui s'étend dans les canalisations jusqu'à une grille limitatrice; cette grille est disposée en amont de la canalisation de vide primaire, de sorte que des traces de vapeur d'huile seraient décomposées par la décharge.

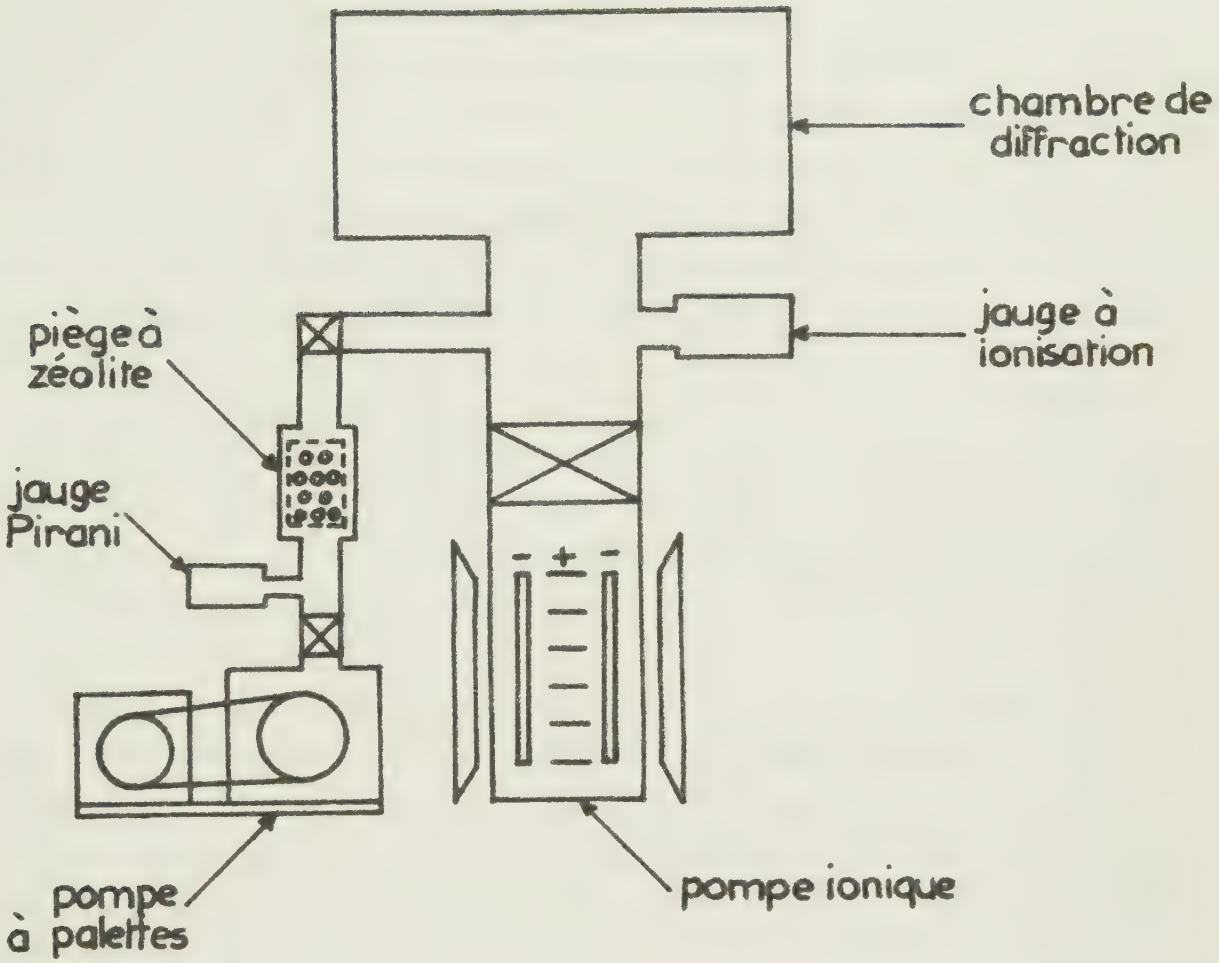


Figure 5 Schéma du groupe de pompage.

Actuellement, nous préférons utiliser des pompes à zéolite, qui suppriment tout risque de contamination. Elles fonctionnent sur le principe de la cryosorption. Le zéolite est un aluminosilicate à très grande surface spécifique, contenant une multitude de pores, qui, à la température de l'azote liquide, sont autant de sites de condensation pour les molécules de gaz.

On utilise une paire de pompes à sorption, montées en parallèle et fonctionnant à tour de rôle; en effet, celle qui démarre à la pression atmosphérique se sature assez vite et la seconde la relaye vers 3×10^{-2} torr.

b) pompage secondaire

Il s'agit de produire un vide très poussé (inférieur ou égal à 10^{-9} torr) et très propre. Or, si les pompes à diffusion sont capables de réaliser la première condition, elles ne répondent pas à la deuxième exigence. Nous avons donc choisi la pompe ionique au titane à cathodes froides.

Rappel du principe de fonctionnement : elle est constituée de deux cathodes planes et parallèles en titane, séparées par une structure anodique en forme de casiers délimitant autant de cellules d'ionisation. Le tout est plongé dans un champ magnétique de 1500 gauss. La tension appliquée est environ 5 kV. Les électrons produits par la décharge dans le gaz raréfié suivent des trajectoires en spirales, oscillant entre les cathodes avant d'être collectés par l'anode: ce faisant, ils ionisent les molécules des gaz résiduels. Les ions ainsi formés sont accélérés vers les cathodes et en éjectent par pulvérisation cathodique des atomes de titane. Celui-ci se dépose en couche mince sur les surfaces internes de la pompe et fixe les gaz chimiquement actifs. Les gaz inertes, eux, sont soit ensevelis sous les couches successives de titane, soit pompés à l'état d'ions d'insertion dans le titane des cathodes. A tout cela, se superposent des phénomènes de dissociation ou d'excitation de molécules qui, créant des particules plus réactives, augmentent la vitesse de pompage.

Comme une pression d'environ 10^{-2} torr suffit pour amorcer une pompe au titane et que, d'autre part, la pompe peut fonctionner

même à chaud (on est limité seulement par la température que supportent les aimants permanents), on peut simplifier le groupe de pompage en se passant d'une pompe à diffusion intermédiaire. Scheibner[4], lui, se servait d'une pompe à diffusion pendant l'étuvage et ne mettait la pompe au titane en service qu'une fois l'étuvage terminé.

La décharge intense qui règne dans la pompe pendant la période d'amorçage contribue d'ailleurs au nettoyage des surfaces actives de la pompe.

c) les robinets

Une fois amorcée, la pompe au titane fonctionne en circuit fermé, complètement isolée de l'atmosphère par un robinet métallique étuvable en position fermée.

Il est avantageux d'avoir aussi une vanne entre la pompe et la chambre de diffraction; elle sert à régler la vitesse de pompage pour :

- mieux contrôler la pression lors d'une admission de gaz,
- détecter un dégagement gazeux faible (par ex.,lors d'un clivage sous vide).

Elle n'est pas nécessairement étanche, pourvu qu'elle crée une différence de pression suffisante (au moins un facteur 100) entre la chambre de diffraction et la pompe.

d) les jauges

Pour le vide primaire, on se sert d'une jauge Pirani (gamme: 1 torr à 10^{-3}torr).

Pour le vide secondaire, on dispose d'une jauge à ionisation du type Bayard-Alpert, dégazable par bombardement électronique (gamme: 10^{-4} à 10^{-10}torr). En fait, elle sert rarement, puisque le courant de la pompe ionique (qui est une fonction linéaire de la pression) donne une indication permanente du niveau de vide.

2) Le dégazage

a) conditions d'étuvage

Lorsque la pression est tombée à 10^{-6}torr (c'est-à-dire quelques minutes après l'amorçage de la pompe au titane), on peut mettre l'étuve en marche.

La grosse remontée de pression se produit au début du chauffage (maximum vers 10^{-5}torr); une fois ce maximum passé, la pression ne diminue plus que lentement.

L'étuvage dure 10 à 15 heures; la température est comprise entre 180 et 250° pour l'enceinte, entre 100 et 150° pour la pompe. A la fin de l'étuvage, l'appareil entier étant chaud, la pression est de quelques 10^{-7}torr.

b) l'étuve

L'appareil est fixé sur un bâti recouvert par une table en asbestolite (fibrociment à base d'amiante). L'étuve est posée par-dessus; elle est faite de quatre panneaux d'asbestolite (épaisseur 10mm) assemblés aux quatre coins par des cornières et d'un 5ème panneau formant couvercle. Les éléments chauffants blindés sont fixés directement sur les panneaux. L'ensemble est léger et facilement démontable. La puissance dissipée est 3kw.

La pompe est soit entourée de rubans chauffants, soit placée dans une étuve séparée.

c) durée d'un cycle de pompage

A partir du moment où l'on fait une rentrée d'air pour mettre un nouveau cristal en place, il faut moins de 24 heures pour être en mesure d'observer un diagramme de diffraction.

En effet, si l'on monte le cristal vers le milieu de l'après-midi, on peut commencer l'étuvage en fin d'après-midi. Un mécanisme d'horlogerie coupe l'étuvage dans la nuit. Le lendemain matin, l'appareil est déjà froid et la pression dans le domaine de l'ultra-vide. Il ne reste plus qu'à dégazer les filaments avant de pouvoir observer la diffraction en fin de matinée.

3) La détection des fuites

Principe: l'appareil étant sous vide, on détecte à l'intérieur l'apparition d'un gaz témoin avec lequel on balaye de l'extérieur les zones suspectées. On se sert:

- soit d'un détecteur de fuites externe relié à l'appareil,
- soit des indicateurs de pression dont est muni l'appareil.

a) détecteur de fuites

C'est un spectromètre de masse réglé pour détecter la masse quatre correspondant à l'hélium. Ce gaz diffuse très vite à travers les fuites et, d'autre part, est peu abondant dans l'atmosphère, ce qui assure un fond continu très bas pour la masse quatre.

Le détecteur possède un groupe de pompage autonome de faible capacité (pompe à diffusion); il est relié à la canalisation de vide primaire de l'enceinte à tester: il y a donc un gradient de pression qui provoque un écoulement de gaz à travers le détecteur.

Il faut une pompe à palettes auxiliaire pour prévider l'enceinte à tester. Suivant l'importance de la fuite, on peut:

- soit faire marcher le pompage du détecteur et le pompage auxiliaire en parallèle, en ne prélevant qu'une partie du flux gazeux,
- soit isoler la pompe auxiliaire et tout pomper au travers du détecteur, ce qui entraîne une meilleure sensibilité.

Le détecteur sert surtout à tester: les pièces individuelles après soudure, l'ensemble d'une installation avant le premier pompage poussé.

Remarque 1: si la fuite est importante, il est difficile de se servir du détecteur qui est vite saturé.

Remarque 2: le pompage primaire auxiliaire par pompe à palettes s'impose, parce que les pompes à sorption ont une faible capacité d'absorption pour les gaz rares et tendent donc à concentrer l'hélium dans l'atmosphère résiduelle de l'appareil (sa pression partielle dans l'air est de 4×10^{-3} torr), ce qui aboutit à masquer les fuites.

b) indicateurs de pression

Une fois le cycle de pompage et d'étuvage terminé, on peut vouloir chercher les microfuites éventuelles (par exemple, sur les joints). On est alors en circuit "scellé" et il n'est plus question de brancher le détecteur. Il faut donc recourir aux "moyens du bord", c'est-à-dire aux dispositifs de mesure de la pression faisant partie intégrante de l'enceinte à ultra-vide.

L'idéal est d'avoir un analyseur de gaz à demeure: il suffit de le régler sur la masse quatre.

Sinon, on peut utiliser:

- la jauge à ionisation avec un gaz témoin comme le butane, pour lequel la jauge a un rendement d'ionisation différent de celui qu'elle a pour l'air,
- la pompe ionique avec le butane (pour la même raison que ci-dessus) ou l'argon, pour lequel la vitesse de pompage est très faible par rapport à l'air.

c) pour les grosses fuites qu'on localise malaisément au détecteur, on peut se servir:

- du simple tube à décharge: le gaz témoin est l'alcool qui produit un changement de coloration,
- d'une jauge Pirani à double échelle de lecture: le gaz témoin est, par exemple, le butane qui a un coefficient de conductibilité thermique différent de celui de l'air.

§ 4. CHAMBRE DE DIFFRACTION

1) Rôle des différents éléments

Le canon à électrons (figure 6) fournit un faisceau d'énergie réglable entre 5V et 500V. Les électrons diffusés par le cristal rencontrent successivement deux grilles et l'écran fluorescent.

La première grille G_1 sert d'écran électrostatique. L'espace entre la première et la deuxième grille délimite un champ

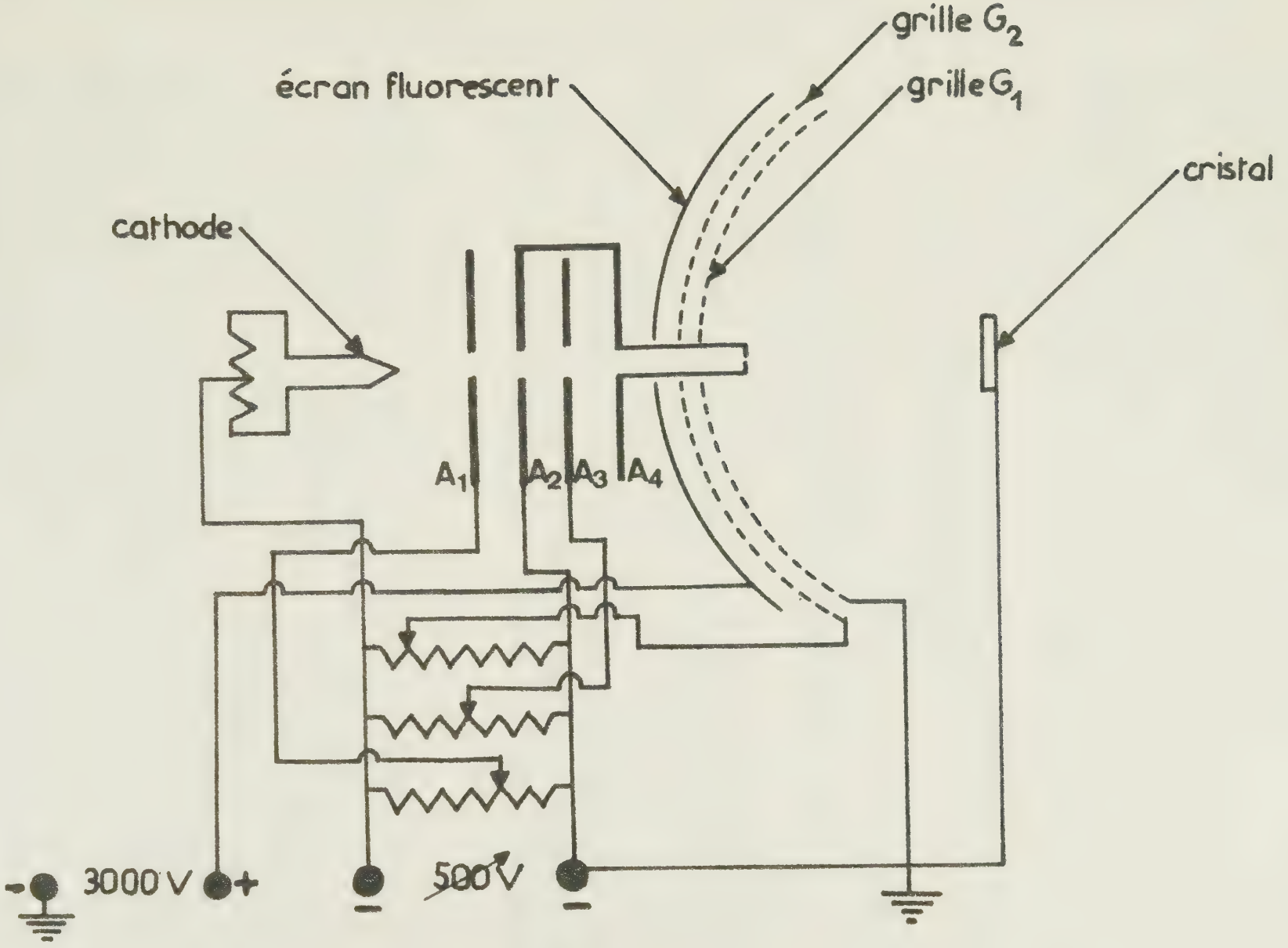


Figure 6 Schéma électrique du diffracteur.

retardateur, destiné à éliminer les électrons secondaires et les électrons diffusés inélastiquement, qui, sans cela, noieraient les électrons diffractés dans un fond continu très intense. L'espace entre la deuxième grille et l'écran délimite un champ post-accélérateur, qui donne aux électrons filtrés une énergie suffisante pour exciter la fluorescence de l'écran.

Citons quelques avantages de la géométrie sphérique des grilles et de l'écran:

- on collecte un plus grand nombre de faisceaux diffractés,
- le diagramme est moins déformé,
- le fond continu est plus uniforme.

2) Description et fabrication des éléments

a) canon à électrons

Il s'agit d'un canon fourni par la C.S.F. La cathode d'origine était en tantale thorié; par la suite, nous avons utilisé du tungstène thorié. La température de fonctionnement se situe dans la zone de 1600 à 1800°C.

Le canon comprend un système cathode-wehnelt-anode, suivi d'une lentille symétrique à trois électrodes. Sur la dernière électrode, on a rajouté un tube collimateur muni d'un diaphragme.

b) grilles

Dans le premier appareil, nous avons monté des grilles en acier inoxydable aux caractéristiques suivantes:

diamètre du fil: 140microns — angle au centre: 90°
transparence: 40% — rayon de courbure: 50mm.

Formage des grilles (figure 7): on découpe des anneaux en acier inoxydable qu'on emboutit à la presse hydraulique. On place la grille entre les deux flasques qu'on serre légèrement, de façon qu'elle puisse glisser ensuite. On met le piston,avec un des anneaux préformés,en place: la grille prend sa forme sous le seul poids du piston. On serre l'ensemble dans un étrier, puis on le met dans un four à 400° pendant une heure. Après refroidissement et démontage, la grille garde sa forme par

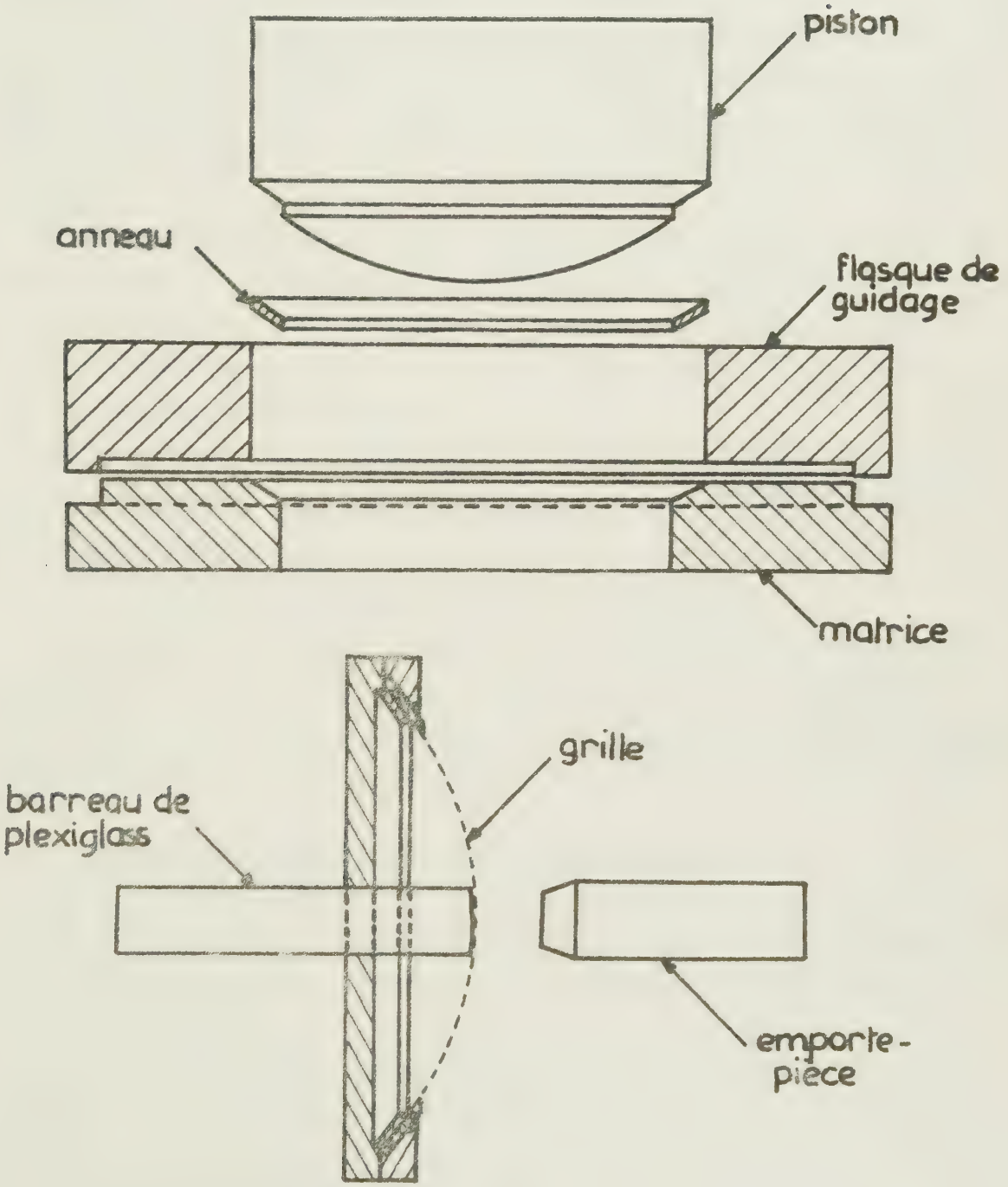


Figure 7 Formage et perçage des grilles.

elle-même. On met le second anneau en place et on soude par points sur tout le pourtour. On élimine enfin l'oxydation par lavage à l'acide.

Perçage des grilles: il s'agit de percer un trou au centre de la grille sans la déformer. Le barreau de plexiglass (figure 7) a son extrémité arrondie de façon à épouser la forme de la grille. Il est important que le flasque portant la grille puisse coulisser sur le barreau de plexiglass, de manière que la grille n'ait pas d'effort à encaisser au moment du poinçonnage.

Dans l'appareil n°2, nous avons monté des grilles en or électroformées ayant les caractéristiques suivantes:

diamètre du fil: 45microns — angle au centre: 120°
transparence: 70% — rayon de courbure: 50mm.

c) écran fluorescent

C'est une calotte sphérique en acier inoxydable, recouverte d'un dépôt de willémite (référence: Massiot-Fluor H913) par sédimentation.

d) assemblage des grilles et de l'écran

L'isolement est fait au moyen de petits blocs de corindon usinés avec des outils (scie, meule) diamantés. Les grilles sont disposées, l'une par rapport à l'autre, de façon que leurs mailles soient tournées de 45° pour atténuer l'effet de Moiré.

3) Schéma électrique et mode d'opération

Les tensions appliquées aux électrodes du canon, au cristal et aux grilles sont prélevées sur des potentiomètres branchés aux bornes d'une même alimentation stabilisée, réglable de 0 à 500V (figure 6).

Si l'on appelle V_f le potentiel de la sortie du canon par rapport à la cathode, les potentiels appliqués aux électrodes sont: $V_{A_1} = 0,2V_f$; $V_{A_3} = 0,3V_f$; $V_{A_2} = V_{A_4} = V_f$. Lorsqu'on fait varier la tension fournie par l'alimentation stabilisée, les rapports sont conservés et le réglage du canon reste correct. Il n'y a donc qu'une seule commande à manoeuvrer pour avoir

le faisceau d'électrons d'énergie désirée.

On opère normalement avec la sortie du canon, le cristal et la grille G_1 au même potentiel, qui est celui de la masse de l'appareil: les électrons se déplacent donc, avant et après diffraction, dans un espace équipotentiel. On a cependant la possibilité:

- de ralentir le faisceau d'électrons sur le cristal, lorsqu'on opère aux très faibles énergies,
- d'accélérer les électrons diffractés vers la grille G_1 pour observer davantage de taches sur l'écran.

Le potentiel de la grille de filtrage est voisin de celui de la cathode. Quant à l'écran fluorescent, il est connecté à une alimentation stabilisée de 3kV.

4) Compensation des champs magnétiques

Les électrons de faible énergie sont très sensibles aux champs magnétiques: champ des aimants de la pompe au titane, champ terrestre, divers champs parasites.

Suivant le type de pompe, le champ résiduel au niveau de la chambre de diffraction est plus ou moins élevé:

- les pompes à aimant unique donnent un champ de quelques gauss,
- les pompes à aimants multiples donnent un champ nettement plus faible, inférieur au gauss.

Dans le premier cas, on entoure la pompe d'un coffre de blindage en acier, ce qui a pour effet de réduire le champ à une valeur inférieure au gauss: on est ramené au second cas. On peut alors essayer de compenser le champ résiduel à l'aide de bobines de Helmholtz.

Comme moyens de contrôle de cette compensation:

- l'appareil étant ouvert, on se sert d'un magnétomètre à effet Hall; si on annule le champ au centre de la chambre de diffraction, le champ en un point quelconque de la zone où se propagent les électrons ne dépasse pas 0,05gauss (en valeur absolue);

- l'appareil étant sous vide, on observe, si le diagramme de diffraction reste centré lorsqu'on fait varier l'énergie des électrons, si la tache 00 coïncide avec la réflexion de la lumière du filament sur le cristal.

Au lieu de compenser le champ perturbateur, on peut aussi songer à atténuer, voire même supprimer ce champ, en plaçant la chambre de diffraction dans une boîte aux parois recouvertes d'un blindage magnétique.

Signalons enfin qu'il est important de démagnétiser par recuit les parties du canon ou du porte-cristal qui sont en acier inoxydable, par exemple,le diaphragme qui termine le tube collimateur (l'usinage peut le rendre légèrement magnétique).

5) Porte-préparation

Sur le premier appareil, le cristal était fixe au commencement. Pour le deuxième appareil, un manipulateur a été conçu et mis au point par Burggraf et Goldsztaub.

Il comporte sept possibilités de mouvement:

- trois translations suivant x, y et z,
- une rotation autour de z,
- trois inclinaisons autour de trois axes horizontaux (dont l'un est y) à 120° l'un de l'autre,

x étant la direction du faisceau électronique incident et z étant vertical.

La caractéristique principale de ce manipulateur est que tout le système de commande se retire facilement avant l'étuvage et se remet en place ensuite tout aussi aisément.

Le premier appareil a été modifié pour recevoir un porte-cristal analogue.

- Chapitre II -

CRISTAUX ISOLANTS

La recherche de surfaces de haute qualité, faciles à préparer, nous a conduits à essayer des faces de clivage de cristaux isolants, à obtenir pour la première fois des diagrammes de diffraction de telles substances (magnésie, muscovite)[8] et à préciser les conditions dans lesquelles on peut observer la diffraction des électrons de faible énergie[8][9].

§ 1. SEUIL DE CHARGE

L'observation d'un cristal isolant en diffraction montre deux aspects caractéristiques suivant l'énergie du faisceau électronique incident:

a) aux faibles énergies (quelques dizaines de volts), l'écran fluorescent est éclairé de façon irrégulière; cet aspect qu'on connaît en diffraction d'électrons rapides sur des cristaux isolants massifs, suggère un phénomène de charge;

b) aux énergies plus élevées, supérieures à une certaine valeur critique, on observe un diagramme de diffraction.

Ainsi, l'examen d'un cristal isolant par diffraction d'électrons lents apparaît possible au-dessus d'une énergie critique qui représente, comme nous allons le voir, un seuil de charge.

§ 2. INTERPRETATION PAR L'EMISSION SECONDAIRE

Les difficultés rencontrées dans l'étude des isolants par des dispositifs à faisceau électronique sont dues au phénomène de charge du cristal qui ne peut écouler par conduction les charges électriques développées à sa surface (en supposant la résistance de fuite négligeable).

Cependant, la surface du cristal est reliée électriquement aux électrodes du diffracteur qui l'environnent par l'intermédiaire:

- du courant d'électrons incident,
- du courant d'électrons quittant le cristal.

Le rapport de ces deux courants, qui détermine l'état électrique de la surface, est lié au phénomène d'émission électronique secondaire. Après avoir rappelé en quoi celui-ci consiste, nous allons voir comment il explique nos observations.

1) Emission secondaire: distribution énergétique

Parmi l'ensemble des électrons quittant un solide bombardé par un faisceau d'électrons, on distingue trois groupes:

- les électrons diffusés élastiquement,
- les électrons diffusés inélastiquement,
- les électrons secondaires vrais (créés à la surface et à l'intérieur du solide).

La figure 8 donne l'allure générale de la courbe de distribution énergétique: un pic secondaire large avec un maximum situé en-dessous de 10 V, un fond continu inélastique peu intense et le pic élastique aigu pour une énergie égale à celle du faisceau primaire. On ne peut pas définir une limite précise entre secondaires et inélastiques : on la situe arbitrairement à 50 V.

Les isolants ont été beaucoup moins étudiés de ce point de vue que les métaux, surtout s'il s'agit de cristaux massifs et non de couches minces. Cependant quelques études faites sur la magnésie et les halogénures alcalins précisent la partie du

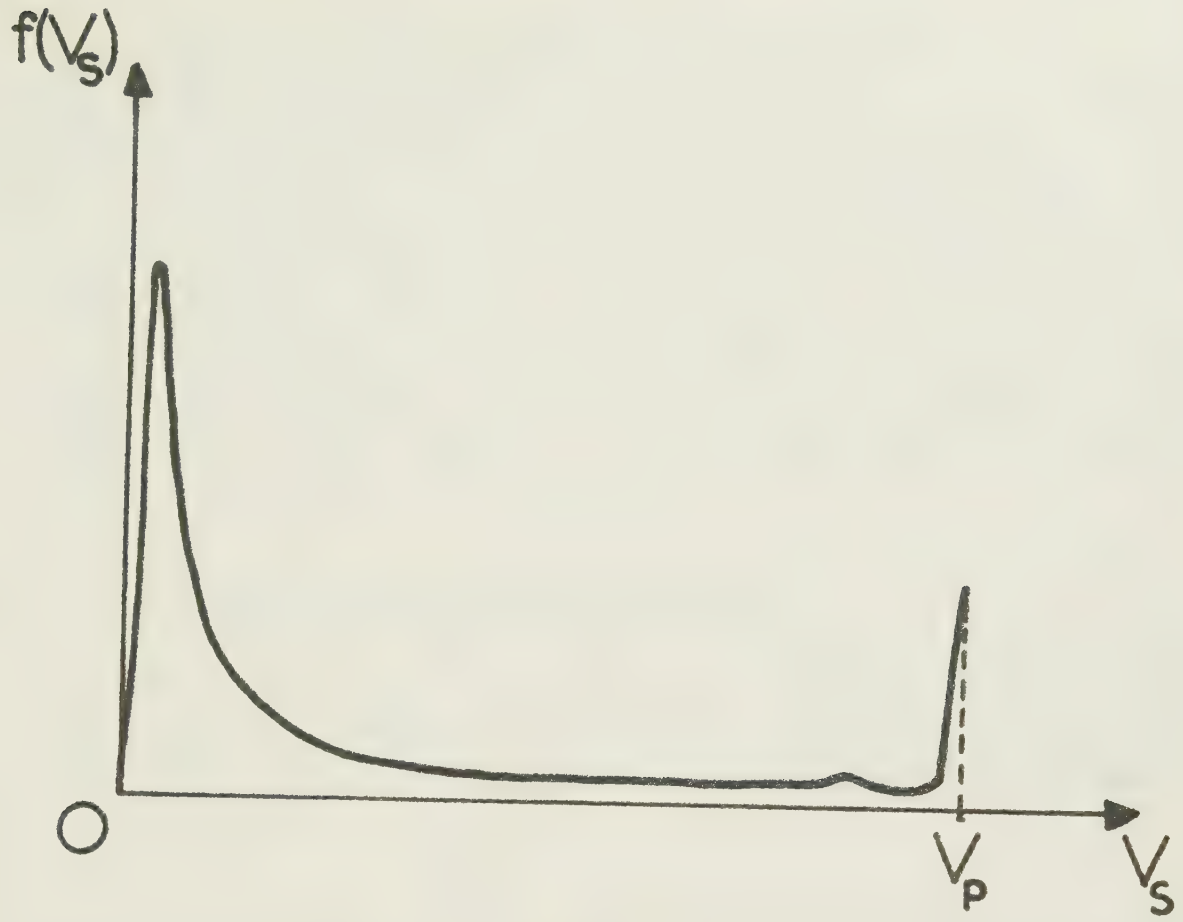


Figure 8 Distribution énergétique des électrons secondaires.

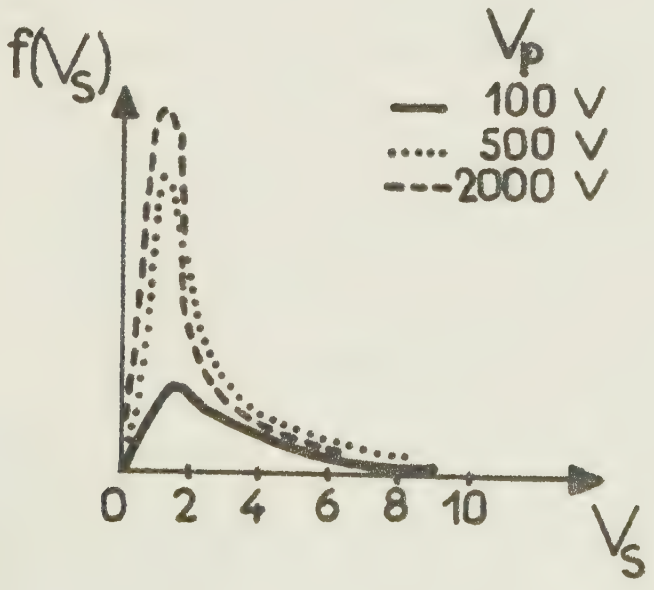


Figure 9 Variation du pic secondaire avec l'énergie des électrons primaires.

spectre relative aux secondaires vrais.[10][11]

La figure 9 montre la distribution relative à un cristal de KCl[11]. Pour tous les corps cités, on constate que :

- l'énergie la plus probable est de l'ordre du volt,
- la proportion d'électrons de très faible énergie augmente avec l'énergie primaire.

Si la fraction des électrons secondaires vrais n'est pas celle qui intéresse le phénomène de la diffraction, elle est cependant la plus nombreuse et c'est elle surtout qui détermine l'état électrique de la surface.

2) Emission secondaire: rendement

Nous appelons : i_p le courant d'électrons primaires, i_s le courant d'électrons secondaires (en englobant ici dans le terme secondaires l'ensemble des électrons quittant le cristal) et nous définissons le rendement (ou coefficient) d'émission secondaire :

$$\delta = \frac{i_s}{i_p} .$$

Il est fonction de l'énergie du faisceau d'électrons primaires V_p. La courbe représentative de δ en fonction de V_p a la même allure générale pour un isolant que pour un métal (figure 10).

On y relève des points caractéristiques qui sont : le point pour lequel δ est maximum, les deux points pour lesquels δ est égal à un.

Les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont:

V_{p1} : quelques dizaines de volts
V_{pm} : plusieurs centaines de volts
V_{p2} : quelques kilovolts.

Exemples :	Mica[12]	Magnésie[13]
V_{p1}	30 V	33 V
V_p	380 V	1200 V
δ_m	2,5	6
V_{p2}	3,2 kV	> 5 kV

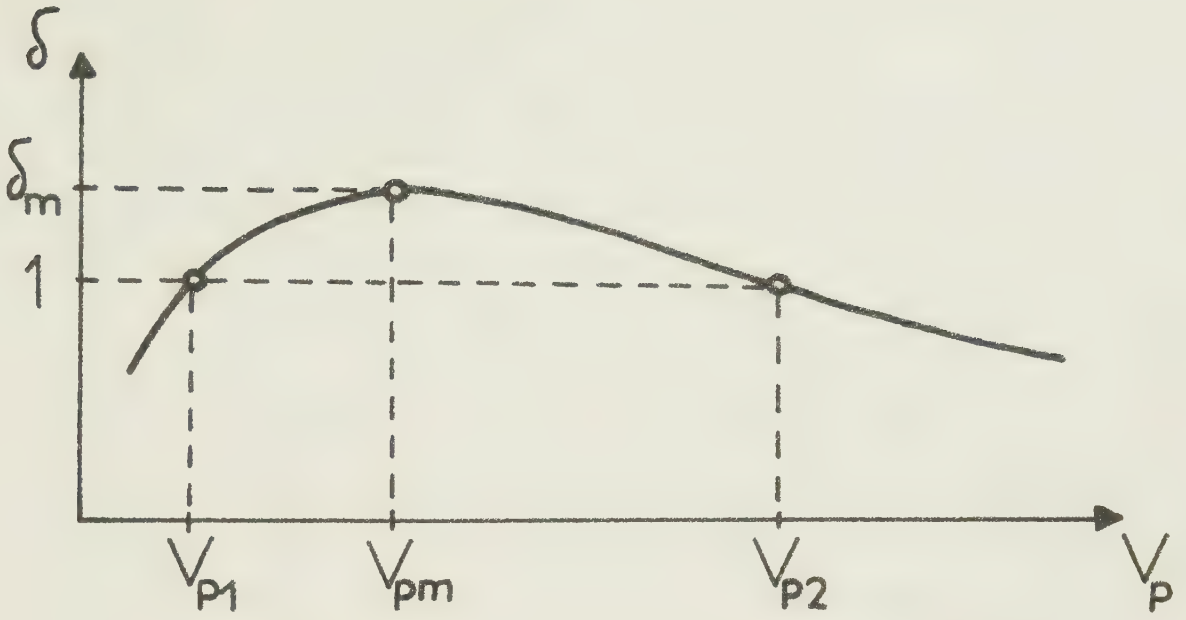


Figure 10 Coefficient d'émission secondaire en fonction de l'énergie des électrons primaires.

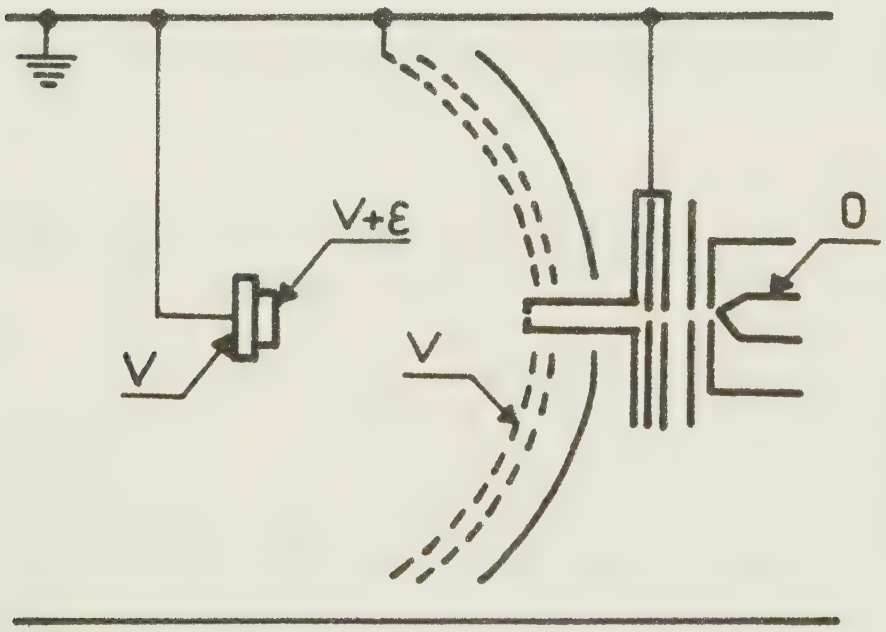


Figure 11 Mode d'opération à potentiel constant.

Remarque: les seules mesures valables (de distribution énergétique comme de rendement) pour les isolants sont celles faites avec un faisceau pulsé, pour éviter tout phénomène de charge.

D'après la figure 10, la valeur de l'énergie primaire par rapport aux points caractéristiques V_{p1} et V_{p2} détermine trois types de comportement du cristal :

a) lorsque $V_p < V_{p1}$, $\delta < 1$; le cristal renvoie moins d'électrons qu'il n'en reçoit; il se charge négativement et le potentiel de la surface tend vers celui de la cathode;

b) lorsque $V_{p1} < V_p < V_{p2}$, $\delta > 1$; le cristal renvoie plus d'électrons qu'il n'en reçoit; il se charge positivement et le potentiel de la surface tend vers celui de l'électrode la plus proche au potentiel le plus élevé, comme nous le verrons plus loin;

c) lorsque $V_p > V_{p2}$, $\delta < 1$; le cristal se charge négativement jusqu'à ce que $\delta = 1$, le potentiel de la surface devient égal à V_{p2}.

Seuls les cas a) et b) concernent les électrons de faible énergie: c'est donc l'énergie critique V_{p1} qui est le facteur essentiel. Nous allons examiner ces deux cas plus en détail et en tirer les conséquences pour la diffraction par un cristal isolant.

3) Potentiel de la surface et diffraction

La partie du diffracteur environnant le cristal est schématisée par la figure 11.

Dans le mode de fonctionnement normal, le tube collimateur du canon, le support du cristal, la grille G_1 et les parois de la chambre de diffraction sont au même potentiel (à la masse).

a) lorsque $V_p < V_{p1}$, la surface se charge au potentiel de la cathode. En effet, comme $\delta < 1$, la surface tend à se charger négativement et les électrons incidents arrivent avec une énergie diminuée, d'où un δ encore plus faible, et ainsi de suite, jusqu'à ce que plus aucun électron n'atteigne la surface: celle-ci est alors au potentiel de la cathode.

La surface repousse les électrons primaires et on ne peut donc observer la diffraction.

b) lorsque $V_p > V_{p1}$, la surface se charge positivement jusqu'à atteindre ou même dépasser de quelques volts le potentiel de la grille G_1 du système collecteur. Elle ne peut le dépasser de beaucoup, puisque, comme nous l'avons rappelé, la majorité des électrons secondaires sont émis avec une énergie très faible et sont donc repoussés par une petite différence de potentiel antagoniste. L'excès d'électrons secondaires retourne sur la surface, de façon que le courant secondaire équilibre le courant primaire (voir en appendice).

Le potentiel de la surface prend ainsi une valeur stable, positive par rapport à la cathode; dans ces conditions, le cristal donne un diagramme de diffraction.

Remarque: l'appendice, ainsi que le § 6 de ce chapitre II, montrent que le potentiel de la surface et, par conséquent, l'énergie des électrons diffractés dépendent des propriétés d'émission secondaire du cristal, ainsi que des potentiels respectifs du porte-cristal et de la grille G_1. En particulier, l'énergie des électrons diffractés ne dépend pas de l'énergie qu'ont les électrons à la sortie du canon; on peut donc accélérer ou ralentir le faisceau électronique vers un cristal isolant.

§ 3. TEMPS DE CHARGE

La courbe d'émission secondaire (figure 10) permet donc d'expliquer l'existence d'un seuil de charge. Cependant, pour un isolant, cette courbe est obtenue dans des conditions expérimentales particulières (faisceau pulsé, courant inférieur à 10^{-8}A).[11] [13] On ne peut pas en déduire directement la valeur du seuil de charge pour la diffraction, les conditions étant nettement différentes (faisceau permanent, courant de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6}A).

Nous allons montrer qu'il n'y a pas un seuil de charge invariable, mais une zone de transition à l'intérieur de laquelle le cristal peut se charger négativement au bout d'un temps T.[9]

Nous appelons temps de charge T le temps au bout duquel l'aire d'impact se charge au potentiel de la cathode, entraînant la disparition du diagramme de diffraction.

On note plusieurs étapes au cours de cette charge:

- une période de stabilité du diagramme,
- une période pendant laquelle les intensités des taches varient, indiquant une diminution progressive du potentiel de la surface (compté à partir du potentiel de la cathode pris comme zéro),
- une période finale pendant laquelle le diagramme se déforme (décentrement, allongement des taches), puis disparaît brusquement de l'écran.

Ce temps de charge n'est donc pas, en général, utilisable en totalité pour l'observation ou la photographie des diagrammes.

Le temps de charge dépend principalement:

- du courant primaire i_p,
- de l'énergie des électrons primaires V_p.

Pour étudier l'influence de ces deux facteurs, nous mesurons T en fonction de i_p pour différentes énergies V_p.

Mesure de T .- Avant chaque mesure, on décharge toujours le cristal dans les mêmes conditions (cf. § 5. de ce chapitre); le faisceau étant interrompu par le wehnelt, on règle la tension V_p. A l'instant zéro, on supprime la polarisation du wehnelt et on mesure le courant recueilli par le collecteur constitué de la grille G_2 et de l'écran en fonction du temps.

Le temps de charge correspond au minimum du courant collecté, c'est-à-dire au maximum d'électrons prélevés par le cristal; il coïncide avec le temps de charge mesuré en observant la disparition du diagramme.

Mesure de i_p.- C'est le courant recueilli par le collecteur, lorsque le support du cristal est porté au potentiel de la cathode (on obtient, du moins, une quantité proportionnelle à i_p, puisque la grille G_1 intercepte une certaine partie des électrons réfléchis).

On obtient ainsi un réseau de courbes $T = f(i_p)$ avec V_p comme paramètre (figure 12). On remarque que, le long de chacune de ces courbes, le produit $i_p \times T = Q$ reste constant: ce sont des hyperboles équilatères.

Montrons que le seuil de charge dépend du courant primaire et du temps d'irradiation. Traçons une parallèle à l'axe des i_p qui définit un certain temps d'irradiation: on voit que, suivant la valeur de i_p, le seuil de charge est plus ou moins élevé. Traçons une parallèle à l'axe des T qui fixe un certain courant primaire: on voit que, suivant le temps disponible pour l'observation, le seuil de charge est plus ou moins élevé.

Il faut donc préciser la définition du seuil de charge comme suit: c'est une énergie des électrons telle que, dans des conditions déterminées de courant et de temps d'irradiation, si V_p est inférieur ou égal au seuil, le cristal est chargé, si V_p est supérieur au seuil, le cristal n'est pas chargé.

En résumé, nous avons donc établi que:[9]

- le seuil de charge est déterminé par la quantité d'électrons reçue par le cristal;
- pour une énergie donnée des électrons, le temps de charge est inversement proportionnel au courant primaire.

Pratiquement, le seuil de charge est compris entre une limite inférieure telle que Q permet juste de détecter la diffraction sur l'écran fluorescent et une limite supérieure telle que Q devient trop grand pour être fourni au cristal dans le temps d'une expérience. Par exemple, pour une muscovite clivée à l'air, ces limites sont d'environ 20V et 70V.

En fait, la question est plus complexe: d'autres facteurs encore (les uns instrumentaux, les autres liés au cristal) influent sur le temps de charge.

C'est ainsi que le cristal se charge d'autant plus facilement que le diamètre du faisceau incident est plus faible. On constate, en effet, que, plus on rapproche le cristal du diaphragme de sortie du canon, plus le temps de charge diminue.

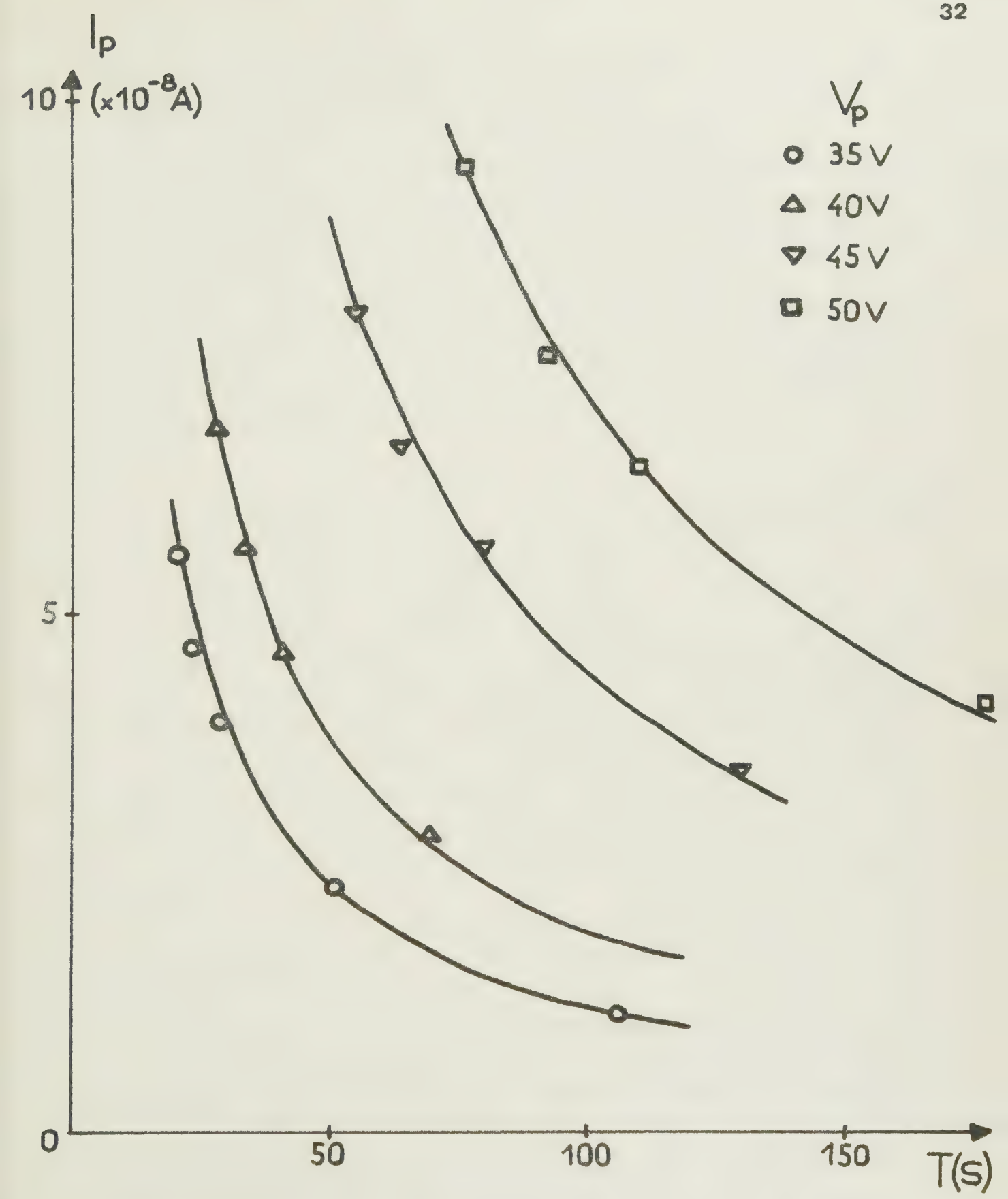


Figure 12 Muscovite = temps de charge en fonction du courant primaire et de l'énergie des électrons primaires.

On n'a donc pas intérêt à avoir un faisceau d'électrons fin pour étudier les isolants aux très faibles énergies (pour autant que la qualité de la surface le permette).

D'autre part, pour différents échantillons préparés à partir d'un même cristal, l' épaisseur intervient (il se charge d'autant plus facilement qu'il est plus épais), ainsi que le mode de préparation (clivage à l'air ou sous vide).

Enfin, pour un échantillon donné, placé dans des conditions expérimentales (i_p, V_p) déterminées, le temps de charge dépend de la manière dont la surface a été préalablement déchargée: cette question de l'histoire de la surface est étudiée dans le § 5. de ce chapitre.

En récapitulant certains des résultats mentionnés dans ce §:

- correspondance entre la quantité d'électrons et le potentiel négatif auquel se charge le cristal,
- influence du diamètre du faisceau,
- influence de l'épaisseur du cristal,

on est tenté d'admettre que le cristal isolant se comporte comme un condensateur. Cette équivalence est admise par plusieurs auteurs dans le cas de la charge positive du cristal.[13][17]

Cependant, nos mesures de Q en fonction de V_p ne permettent pas de définir une capacité, car le rapport Q/V_p ne reste pas constant. Cela peut être attribué à plusieurs causes:

- le diamètre du faisceau varie en fonction de l'énergie des électrons,
- la densité n'est pas uniforme dans le faisceau,
- le faisceau ne couvre qu'une partie de la surface (effets de bords).

D'autre part, la cinétique du phénomène ne ressemble pas à la charge d'un condensateur. En effet, le courant capté par le cristal, d'abord nul, augmente exponentiellement en fonction du temps et atteint un maximum correspondant au temps de charge T, tandis que, pour un condensateur, le courant est maximal au début et tend ensuite exponentiellement vers zéro.

Cette cinétique présente des analogies avec celle prévue par Schumann[14] dans le cas d'une charge d'espace mobile: le courant produit par le déplacement d'une charge d'espace dans un diélectrique croît exponentiellement en fonction du temps, jusqu'au moment où la charge d'espace atteint la surface du diélectrique. En transposant dans le cas qui nous intéresse, on peut se représenter les choses de la façon suivante: les électrons primaires forment une charge d'espace négative sous la surface; les électrons qui arrivent ensuite sont repoussés et ne pénètrent plus autant; la charge d'espace se déplace ainsi vers la surface et, lorsqu'elle atteint celle-ci, la fait tomber au potentiel de la cathode.

§ 4. METHODES D'ETUDE AUX TRES FAIBLES ENERGIES

Pour observer des diagrammes de cristaux isolants aux énergies les plus faibles possibles et obtenir ainsi des renseignements sur la couche la plus superficielle, nous avons essayé trois manières d'abaisser le seuil de charge:[9]

- réduction du courant primaire,
- décharge par un canon auxiliaire,
- décharge par un faisceau pulsé.

Lorsque l'énergie des électrons diminue, les taches de diffraction se rapprochent des bords de l'écran et cessent d'être observables; cela est d'autant plus gênant que les paramètres du réseau de surface sont plus petits. Pour augmenter le champ d'observation, nous utilisons un porte-cristal spécial, qui permet de diminuer la distance cristal-écran de moitié.

1) Réduction du courant primaire

D'après nos mesures du temps de charge, plus on veut descendre en énergie, plus il faut réduire le courant primaire. Mais on est limité dans cette voie par la diminution de la brillance de l'écran fluorescent; la limite est atteinte quand le temps de charge est égal au temps de pose de l'appareil photo.

2) Décharge par un canon auxiliaire

Pour compenser la tendance du cristal à se charger négativement sous le faisceau produisant la diffraction, on envoie un faisceau d'électrons d'énergie plus élevée (pour laquelle $\delta >> 1$) sous incidence oblique.

Dans le cas de la muscovite, par exemple, on choisit une énergie de 400V correspondant au maximum de δ; les électrons secondaires produits par ce faisceau auxiliaire sont arrêtés par la grille de filtrage. D'autre part, on se trouve dans une zone d'énergies pour laquelle on ne voit plus de diffraction en retour.

Dans ces conditions, le faisceau auxiliaire ne perturbe pas le diagramme de diffraction. Par contre, on est gêné pour placer le canon auxiliaire dans le diffracteur; le cristal étant en position rapprochée, on est limité par l'encombrement du système grilles-écran.

3) Décharge par un faisceau pulsé

On superpose au faisceau produisant la diffraction des impulsions d'énergie plus élevée servant à la décharge. Il y a donc alternance de temps de diffraction (pendant lesquels le cristal a tendance à se charger) et de temps de décharge.

Pour éviter de perturber le diagramme, on bloque la grille G_2 par une impulsion négative pendant l'impulsion de décharge.

La figure 13 montre la variation du potentiel d'accélération des électrons et du potentiel de la grille G_2 en fonction du temps.

Les impulsions sont produites par un multivibrateur classique et appliquées suivant le schéma de la figure 14.

La mesure du temps de charge T en fonction des différents paramètres de l'impulsion de décharge donne les résultats suivants :

a) T est indépendant de la fréquence (dans la gamme de 5 à 25 kHz); ce résultat peut s'expliquer par l'existence de charges non évacuables par bombardement électronique (cf. § 5 du chap.II).

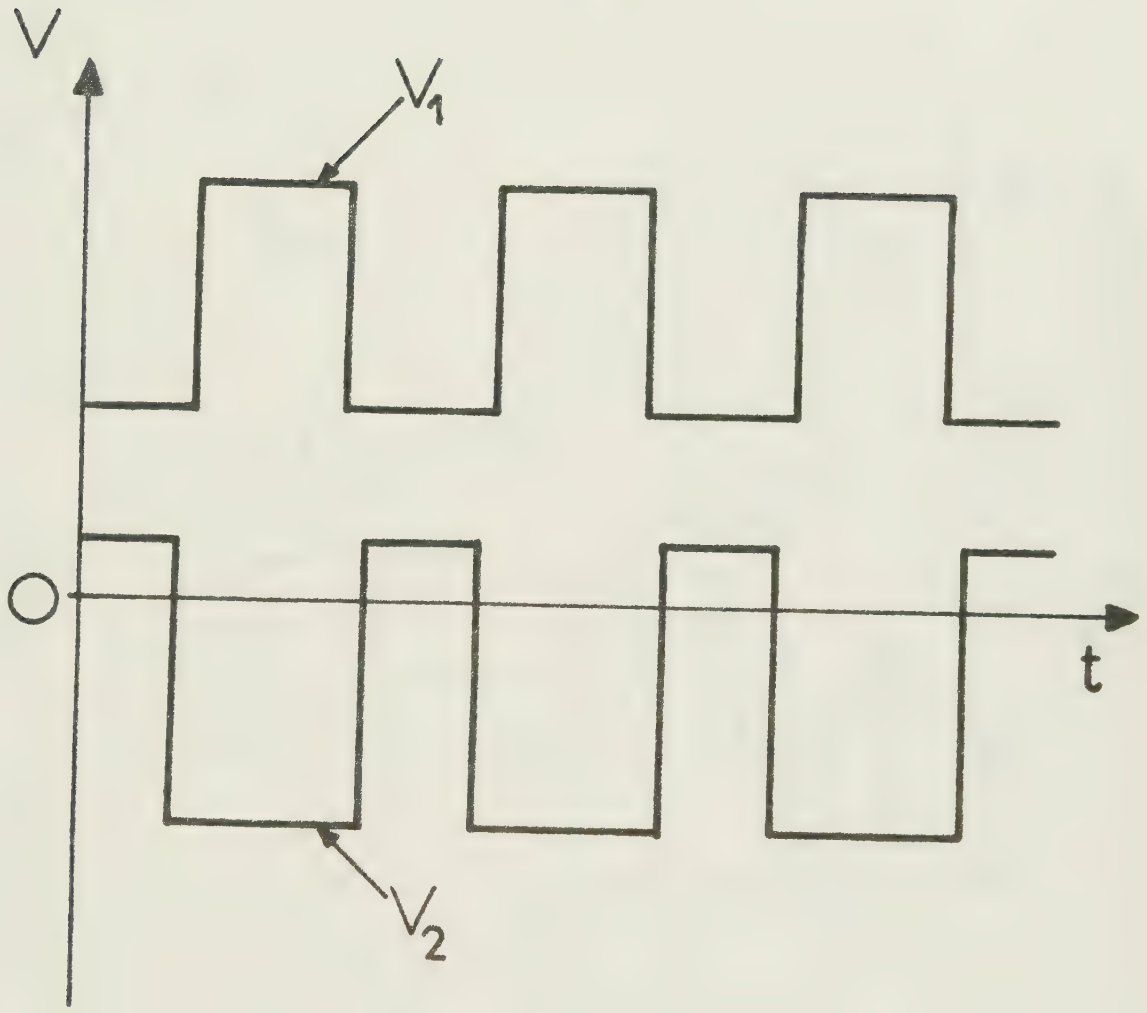


Figure 13 Décharge par impulsions : V_1, potentiel d'accélération des électrons; V_2, potentiel de la grille G_2 (le potentiel de la cathode est zéro).

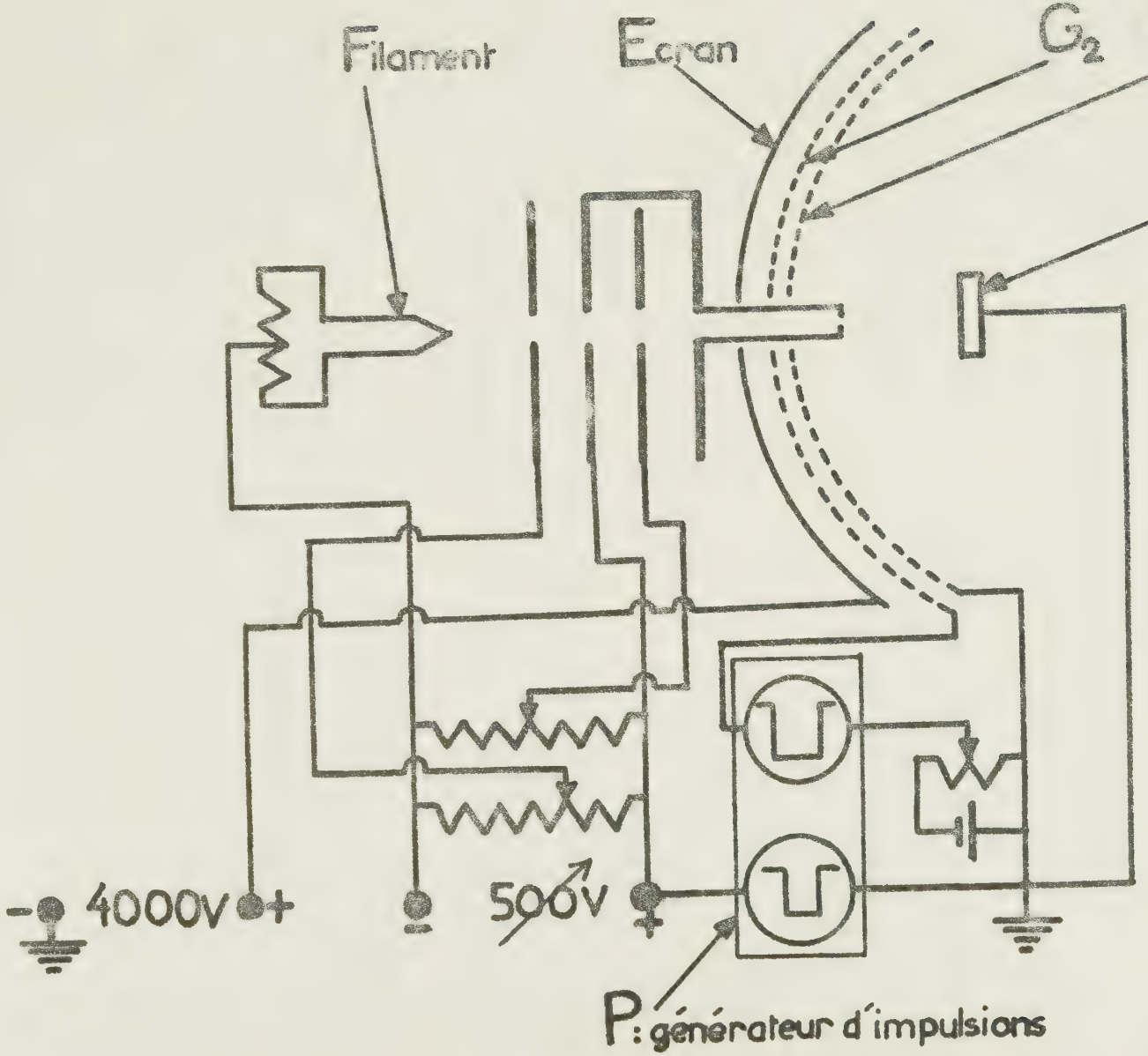


Figure 14

Schéma électrique du dif
fracteur avec le disposi
tif de décharge.

b) T croît linéairement avec la durée de l'impulsion; cela est normal, puisque le courant reçu par le cristal (quand il diffracte) diminue ipso facto;

c) T croît avec la hauteur de l'impulsion, puis atteint un palier, indiquant une saturation de l'effet de décharge; ce palier est atteint d'autant plus vite que l'énergie des électrons diffractés est plus faible (donc que la charge à évacuer est plus faible).

Les conditions habituelles de fonctionnement sont les suivantes: fréquence: 10kHz; largeur de l'impulsion: 50µs; hauteur: 50V.

Dans ces conditions,on a pu photographier des diagrammes de micas et de NaCl jusqu'à 20V.

Le tableau suivant montre l'efficacité du traitement de décharge:

V_p(volts)	14	16	18	20	23	27	30
T(s) sans décharge ..	0	0	0	2	8	15	48
T(s) avec décharge ..	1	8	42	>120			

4) Discussion

Nous pensons que, lorsqu'on étudie des isolants, le principe du diffracteur actuel (à écran fluorescent) empêche l'extension de la gamme d'énergies utilisables jusqu'à des valeurs de l'ordre du volt.

La méthode la plus radicale pour supprimer la limitation d'énergie est la première citée: diminuer le courant incident, mais choisir alors une méthode électrométrique plus sensible de mesure des intensités. C'est ainsi que Fredericks et Cook[15] ont étudié l'interaction d'électrons de 0,2 à 10V avec des cristaux isolants (KCl, KBr, MgO) dans les conditions suivantes: courant de 10^{-13}A, temps d'irradiation de quelques minutes.

Signalons, par ailleurs, une méthode utilisée par McRae[16] dans le cas de LiF: atténuer le caractère isolant du cristal en le maintenant à une température (300°C) telle qu'il ne se charge pas pendant la diffraction.

§ 5. DECHARGE ET "HISTOIRE" DE LA SURFACE

Même lorsqu'on utilise une des méthodes citées dans le § précédent, la surface du cristal finit par se charger négativement si l'énergie des électrons est suffisamment faible ou le temps d'irradiation suffisamment long. Nous étudions ici la manière de la décharger en jouant uniquement sur l'énergie V_d des électrons (servant à la décharge) et sur le facteur temps.

1) Mode d'opération

Chaque mesure comprend plusieurs opérations successives représentées dans la figure 15, t_{repos}, θ et τ étant des paramètres, T_m et T étant des temps mesurés.

On décharge d'abord soigneusement le cristal (avec des électrons de 150V pendant 10s, par exemple) pour être toujours dans les mêmes conditions initiales. On se fixe une certaine énergie V_p et on laisse le cristal se charger: on mesure un temps de charge maximum T_m, qui est reproductible, si le cristal a été préalablement bien déchargé. On coupe le faisceau, on règle la tension d'accélération à une valeur V_d et on rétablit le faisceau pendant un temps τ fixe (période de décharge). On interrompt le faisceau, on rétablit la tension d'accélération V_p, puis le faisceau et on mesure un temps de charge T, qui est, en général, inférieur à T_m.

On constate que le temps de charge T du cristal dépend de la façon dont il a été préalablement déchargé: toutes choses égales par ailleurs, la mesure de T nous renseigne donc sur l'efficacité du traitement de décharge. Commençons par étudier l'influence de l'énergie V_d; nous examinerons ensuite l'influence des temps τ, θ et t_{repos}.

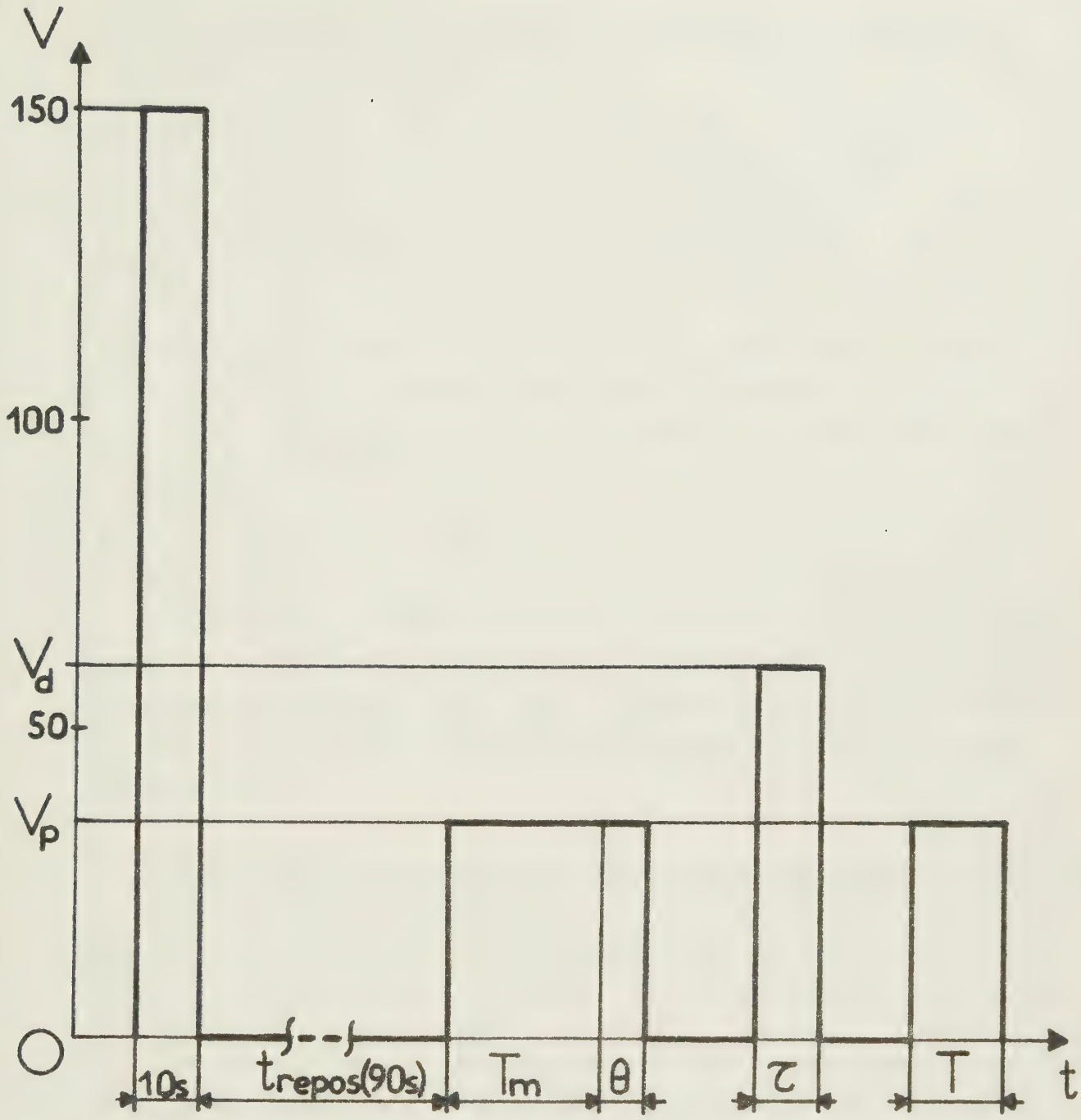


Figure 15 Mesure de l'efficacité de la décharge.

2) Efficacité de la décharge en fonction de l'énergie V_d

On fait une série de mesures de T en fonction de V_d; on procède de même pour différentes valeurs de V_p et on obtient le réseau de courbes de la figure 16 (courbes de décharge).

On constate que l'efficacité de la décharge varie suivant l'énergie des électrons utilisés. En définissant, d'après la figure 17, deux valeurs critiques de l'énergie V_{dl} et V_{dm}, on distingue deux cas:

- si V_d est compris entre V_{dl} et V_{dm}, on trouve un temps T inférieur à T_m; la décharge est donc incomplète;
- si V_d est supérieur à V_{dm}, le temps de charge reste constant, égal à T_m; la décharge est complète.

Remarquons que le cristal donne le même diagramme de diffraction, qu'il soit complètement ou incomplètement déchargé.

D'autre part, en ce qui concerne l'effet du paramètre V_p, la décharge est d'autant plus difficile que le cristal a été chargé à un potentiel négatif ($-V_p$) plus élevé. L'énergie des électrons de décharge doit être nettement supérieure (environ V_p + 40V) à celle, V_p, des électrons ayant produit la charge (figure 16).

3) Efficacité de la décharge en fonction du temps de décharge

Soit τ le temps d'exposition au faisceau de décharge. Pour des électrons d'énergie supérieure à V_{dm}, la décharge est pratiquement instantanée et le temps de charge indépendant de τ: $T = T_m$.

Pour des électrons d'énergie plus faible, comprise entre V_{dl} et V_{dm}, T dépend de τ (figure 18). L'efficacité de la décharge croît d'abord, puis atteint un maximum, mais, si on prolonge le temps de décharge, elle baisse. Ainsi, le cristal incomplètement déchargé tend à se charger sous le faisceau de décharge d'énergie V_d, alors que, bien déchargé et exposé à des électrons ayant cette même énergie V_d, il ne se chargerait pas du tout.

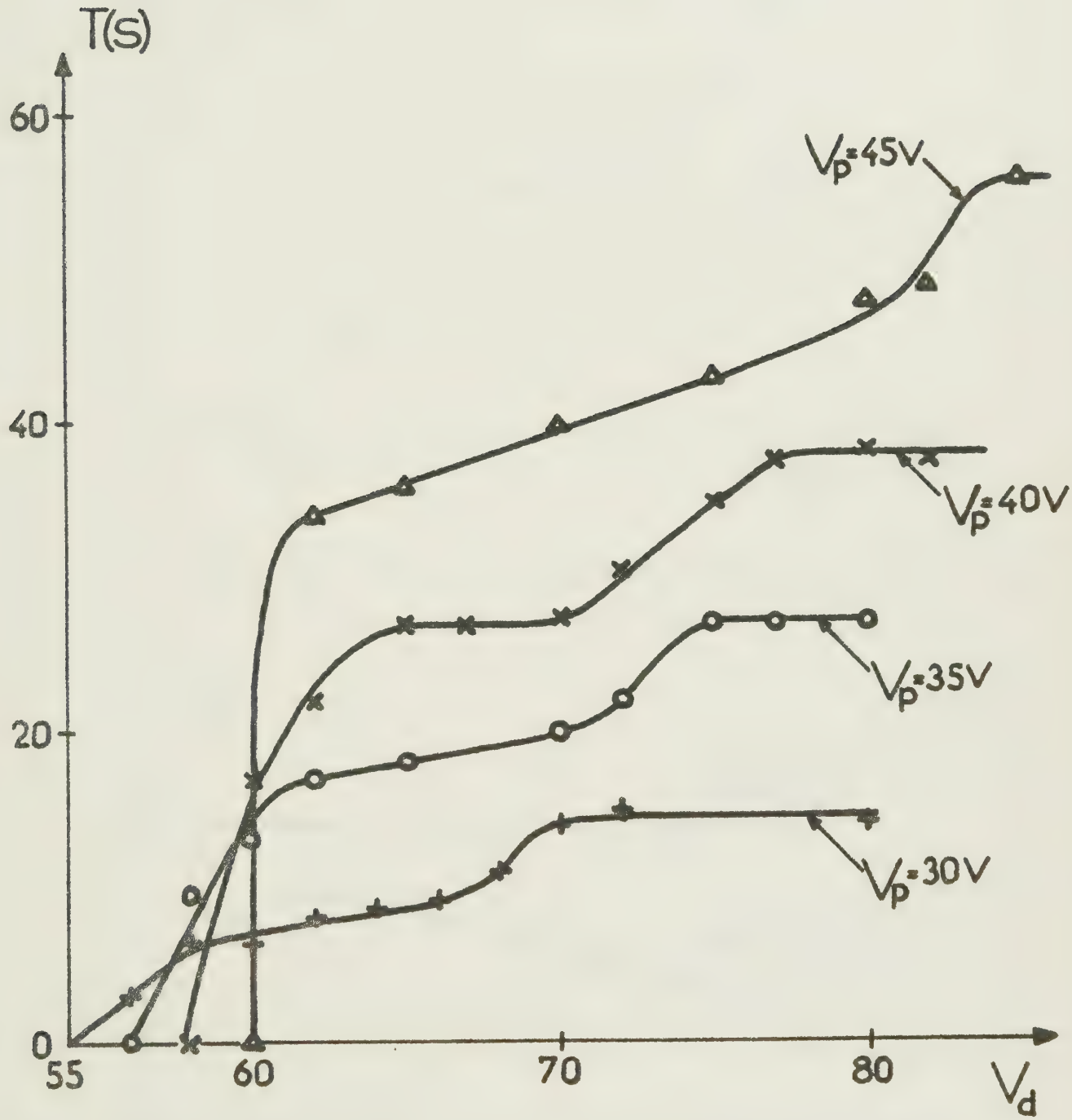


Figure 16 Courbes de décharge d'un mica (paramètre: Vp).

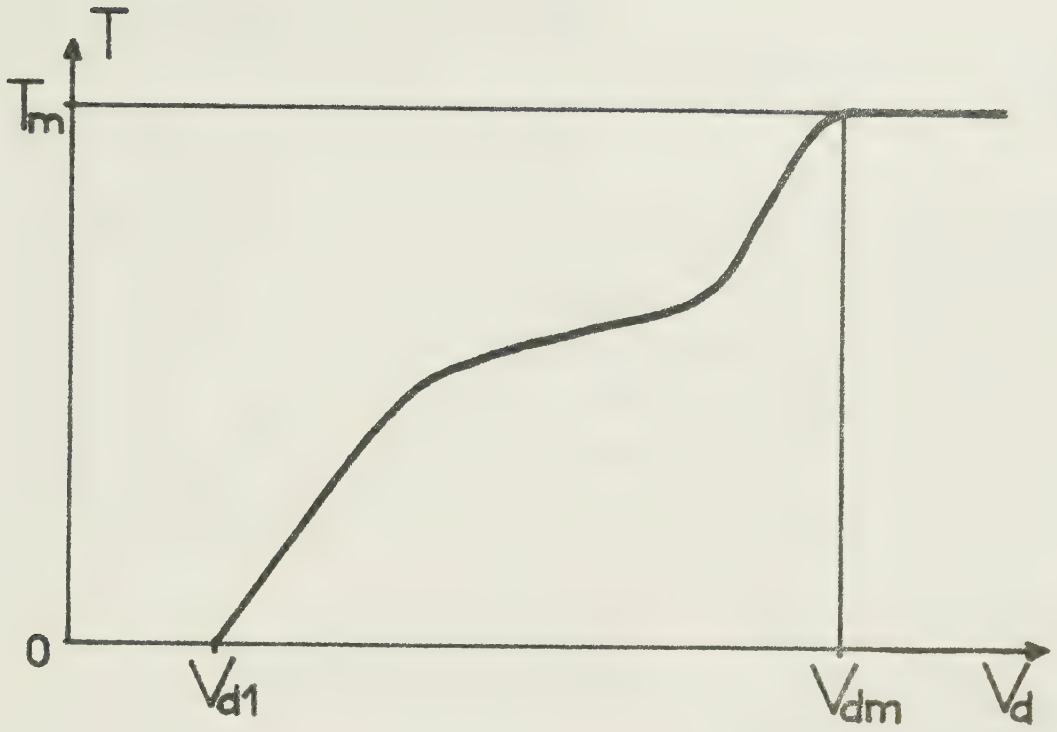


Figure 17 Energies critiques de décharge.

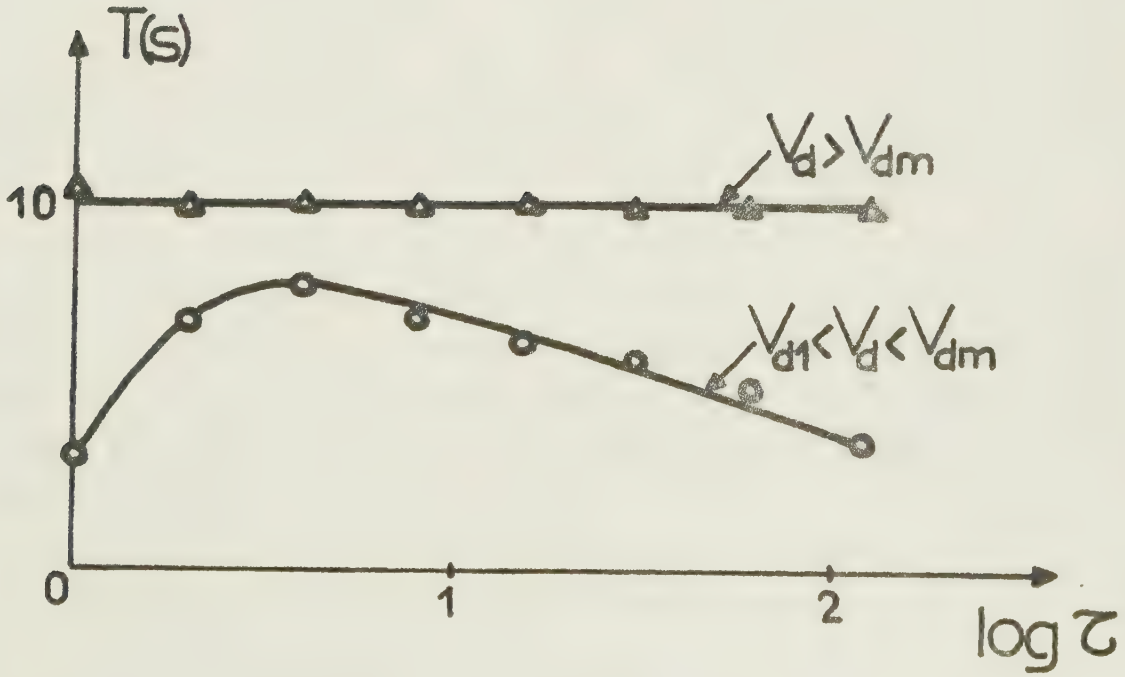


Figure 18 Influence du temps de décharge (mica)

4) Influence d'autres facteurs

Après la disparition du diagramme, prolongeons l'irradiation d'un temps θ. La figure 19 montre que, plus θ est long, plus la décharge est difficile.

L'explication proposée est la suivante: une fois la zone d'impact initiale chargée, le faisceau incident est dévié vers les zones avoisinantes qui se chargent à leur tour. La mesure électrométrique du temps de charge montre, d'ailleurs, que, même après la disparition du diagramme, le cristal continue à capter des charges pendant un certain temps.

Dans toutes ces expériences de décharge, il faut donc garder θ constant et le plus court possible.

5) Influence du temps de repos

Le temps de repos est défini dans la figure 15. Lorsqu'on fait une série de N mesures de T en alternant des charges à énergie V_p déterminée et des décharges à une énergie supérieure à V_{dm} (par exemple, 150V pendant 10s), on constate que le temps de charge diminue, puis finit par se stabiliser (figure 20). Une fois parvenu à ce stade, on ne peut plus décharger le cristal et retrouver la valeur initiale de T par le seul moyen du bombardement électronique. C'est ainsi que prolonger l'irradiation à 150V ou porter l'énergie des électrons à 400V n'aboutit qu'à faire chuter T davantage encore.

Si, par contre, on alterne des périodes de charge et de décharge en faisant suivre chaque décharge d'un temps de repos (faisceau coupé), on conserve une valeur de T constante (figure 20). Le temps de repos minimum pour que T reste constant est d'environ 90s: c'est celui que nous avons adopté dans nos expériences de décharge.

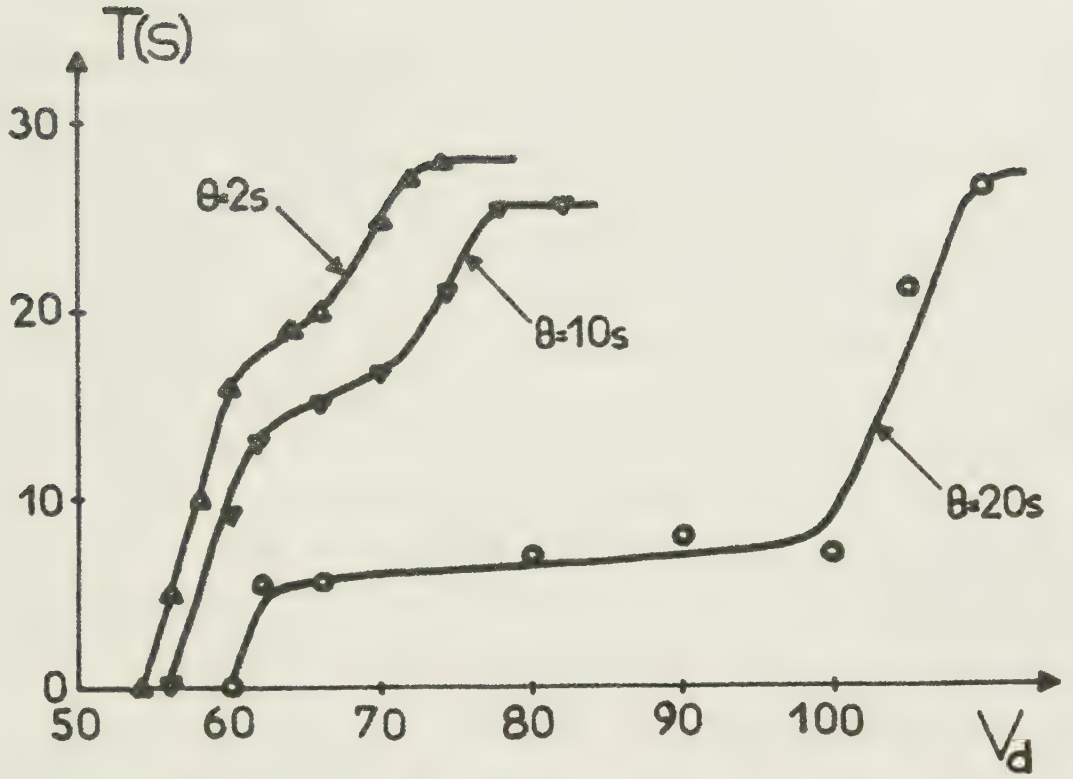


Figure 19 Courbes de décharge d'un mica (paramètre =θ)

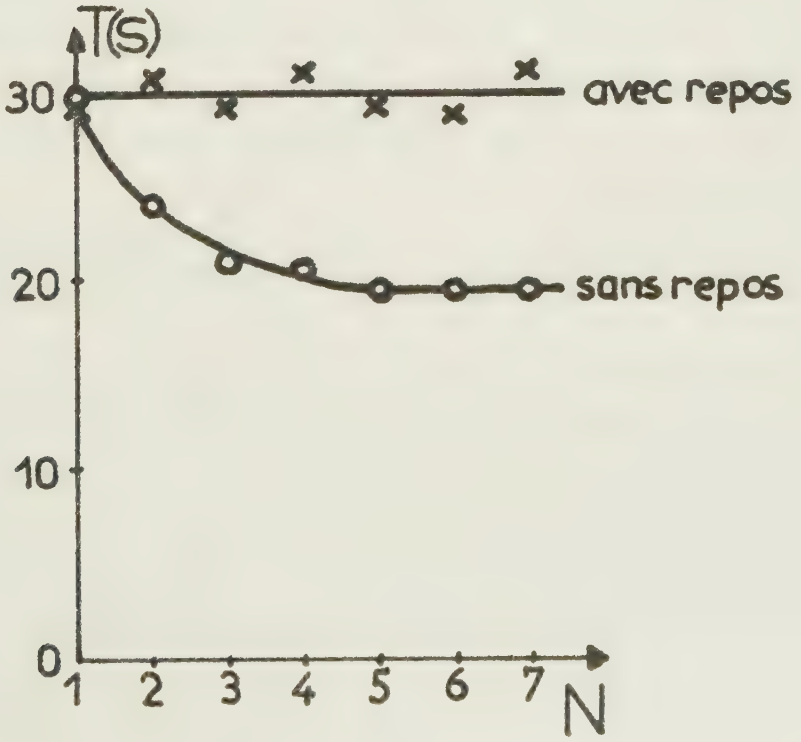


Figure 20 Influence du temps de repos (mica)

6) Comparaison de différents cristaux isolants

Nous avons étudié des micas, MgO et NaCl:

a) stabilité de la charge acquise par le cristal.- Pour les bons isolants (micas, MgO), il y a persistance de la charge pendant des jours. Pour NaCl, il y a décharge partielle en l'absence de faisceau: au bout de quelques minutes d'interruption, un diagramme réapparaît.

b) influence de l'énergie des électrons servant à la décharge.- Pour NaCl, la courbe $T = f(V_d)$ a une allure nettement différente (il n'y a plus de points d'inflexion) et V_{dl} se rapproche de V_p (figure 21).

c) influence de la durée de la décharge.- Pour NaCl, on trouve que T est indépendant du temps τ.

d) influence du temps de repos.- NaCl se comporte de la même façon que MgO ou les micas: au cours d'une série ininterrompue de charges et de décharges, le temps de charge diminue.

e) influence de la température.- Lorsqu'on répète ces expériences sur un cristal de MgO, à chaud (température de l'ordre de 200 à 300°C), on constate que:

- l'allure de la courbe $T = f(V_d)$ devient analogue à celle trouvée pour NaCl (figure 22),
- une succession de charges et de décharges, sans temps de repos, ne produit pas de diminution de T.

7) Interprétation

Ces expériences peuvent être envisagées du poit de vue suivant:

a) pendant la période de charge, le faisceau injecte un excès d'électrons dans le cristal. Ces électrons sont captés par des pièges (localisés,au point de vue énergétique,dans la bande interdite de l'isolant) qui peuvent retenir les électrons pendant des temps très longs: 10^3s pour un niveau de 1V, 10^7s pour 1,5V (ces niveaux étant comptés à partir du bas de la bande de conduction).

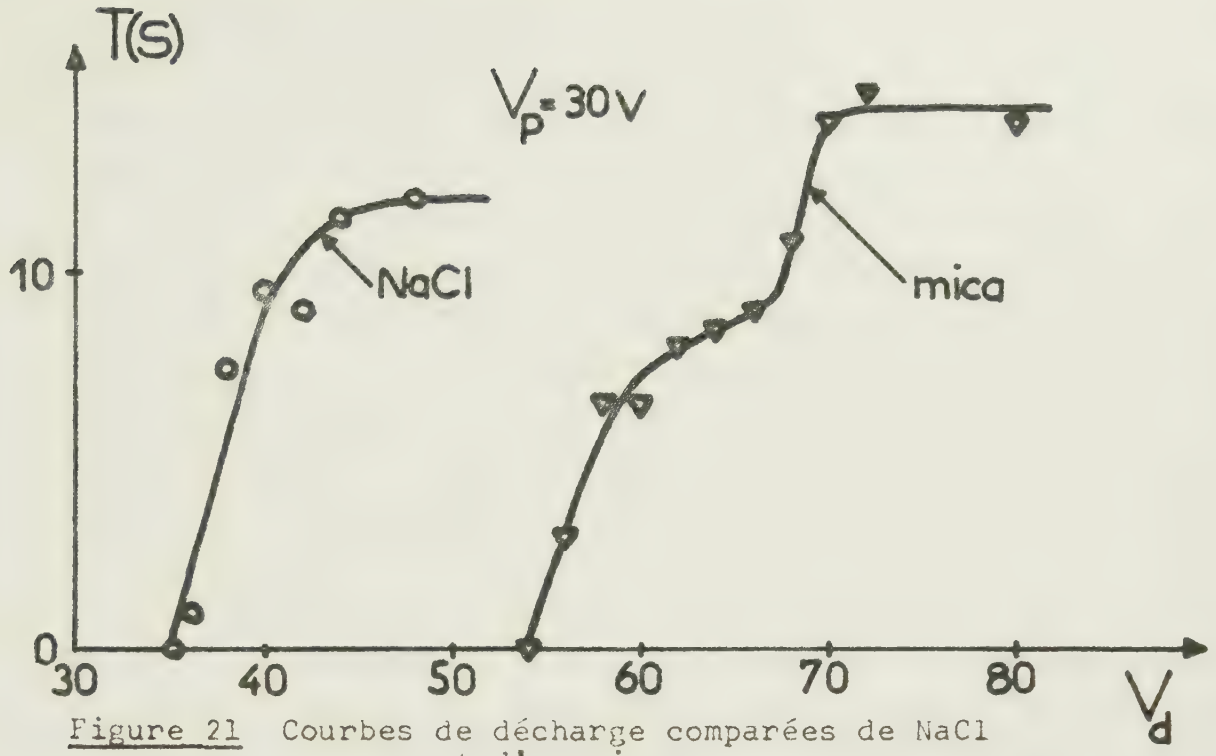


Figure 21 Courbes de décharge comparées de NaCl et d'un mica.

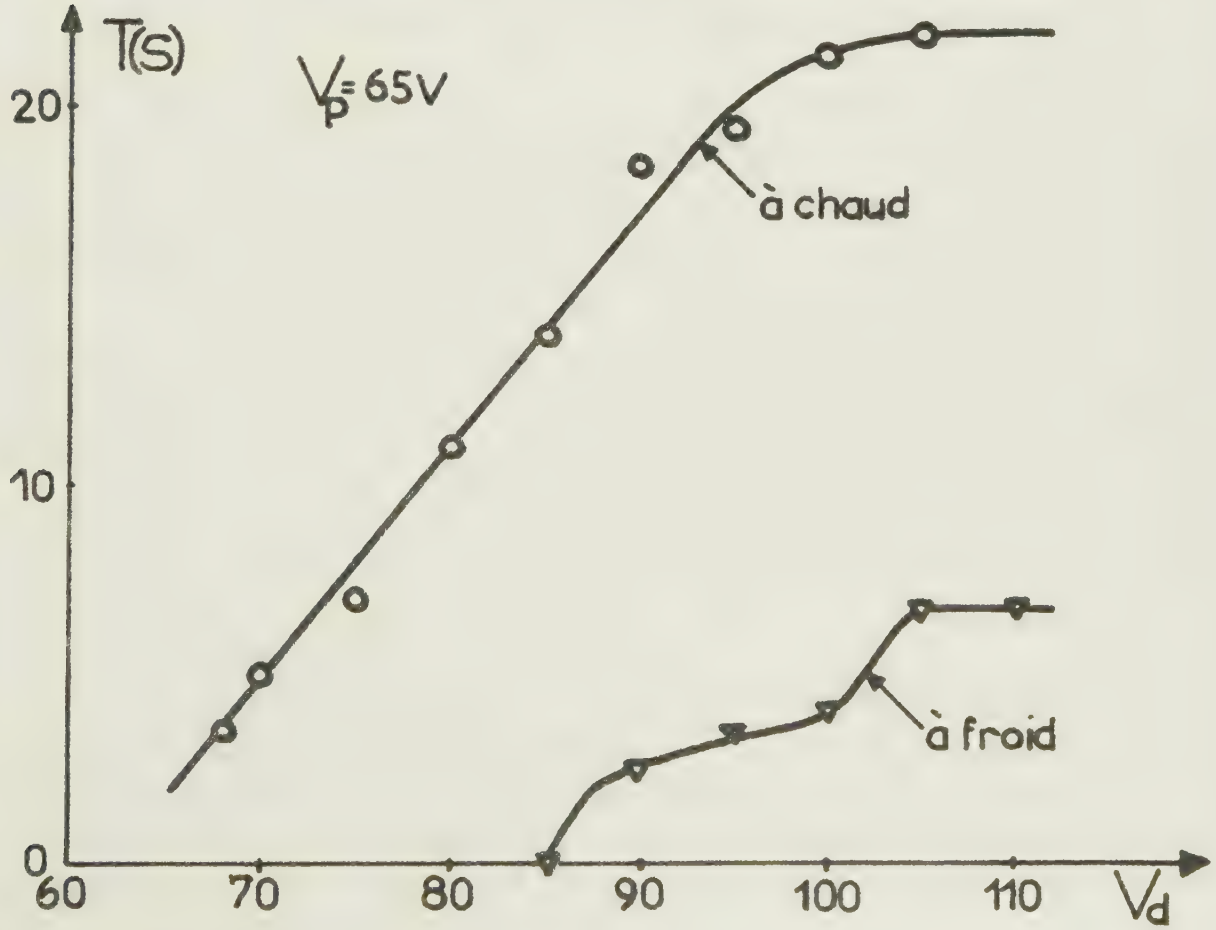


Figure 22 Influence de la température (MgO).

Les densités de pièges généralement citées s'échelonnent entre 10^{12} et 10^{20} pièges par cm^3; selon une expression de Wannier[31], "on peut considérer les isolants comme des semiconducteurs bourrés de pièges".

Mott[2] calcule que, pour une densité de 10^{12} pièges par cm^3 (cas d'un cristal extrêmement pur), si tous les pièges sont remplis dans une couche de 10^{-5} cm, il existe une différence de potentiel de 1V entre l'intérieur du cristal et la surface: d'où une charge d'espace qui s'oppose au passage du courant injecté. Comme la densité admise par Mott est une limite inférieure, il n'est pas étonnant que nous rencontrions des différences de potentiel susceptibles de repousser des électrons lents.

b) pendant la période de décharge, le faisceau injecte un excédent de charges positives (ou "trous"), le coefficient d'émission secondaire étant supérieur à l'unité; ces trous (localisés, au point de vue énergétique, dans la bande de valence) peuvent migrer et se recombiner avec les électrons en libérant les pièges.

Dans le cas de NaCl, une certaine fraction des pièges, peu profonds, se vident spontanément du fait de l'agitation thermique,en relâchant leurs électrons dans la bande de conduction; on arrive au même résultat, pour MgO, en chauffant le cristal.

Le temps de repos pourrait s'interpréter de la manière suivante: en se recombinant, les trous vident les pièges, mais ces derniers se remplissent à nouveau sous le faisceau de décharge. Si, par contre, on interrompt pendant un certain temps le faisceau de décharge, les trous peuvent diffuser et se recombiner avec les électrons piégés en vidant effectivement les pièges.

8) Conclusion

Lorsqu'on expose un isolant à un faisceau d'électrons lents, on constate que ses propriétés (mesurées ici par le temps de charge) dépendent des traitements auxquels il a été soumis antérieurement: en ce sens, on peut parler de l'"histoire" de la surface.

§ 6. CHARGE POSITIVE

Il a été question jusqu'à présent de la charge négative du cristal; examinons maitenant un cas où la charge positive peut, elle aussi, être gênante.

On pourrait envisager, pour observer davantage de taches de diffraction sur l'écran, de porter la grille G_1 à un potentiel supérieur à celui du support du cristal. Montrons que ce procédé est à déconseiller dans le cas d'un isolant.

On sait que, lorsque le coefficient d'émission secondaire est supérieur à l'unité, la surface se charge positivement et que son potentiel tend vers celui de l'électrode la plus proche au potentiel le plus élevé (dans notre cas, la grille G_1). A cause de l'émission secondaire, le potentiel de G_1 influe sur le potentiel de la surface de l'isolant; on trouve, sur ce sujet, des données théoriques chez McKay[17] et Harth[18].

On peut prouver expérimentalement de plusieurs façons que, si l'on polarise G_1 positivement, on élève le potentiel de la surface du cristal et donc on diminue la longueur d'onde des électrons diffractés (cela, bien que le support du cristal reste à un potentiel fixe).

a) Observation des diagrammes

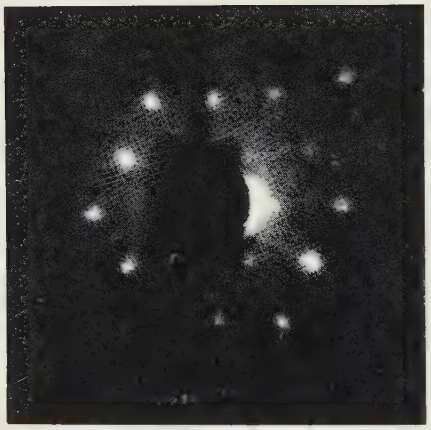
Observons un aspect caractéristique du diagramme (par exemple: un minimum prononcé d'un groupe de taches). La figure 23 montre une série de diagrammes de muscovite. Le premier est le diagramme normal à 75V, qui contient une rangée de taches éteintes. Le second, dans lequel ces taches ont réapparu, correspond à une polarisation de 30V appliquée sur G_1 et, par comparaison avec le diagramme normal à 84V, on peut évaluer à 9V l'augmentation du potentiel de la surface.

b) Mesure du temps de charge

Choisissons une énergie des électrons pour laquelle le cristal peut se charger négativement. Lorsqu'on élève le potentiel

$V_C = V_{G_1} = 75V.$

$V_C = 75V,\ V_{G_1} = 105V.$



$V_C = V_{G_1} = 84V.$

Figure 23 — Muscovite : influence du potentiel de la grille G_1 sur le potentiel de la surface

(V_C : potentiel du support du cristal,
V_{G_1} : potentiel de la grille G_1).

de G_1, on allonge le temps de charge, ce qui traduit une augmentation du potentiel de la surface.

c) Mesure de l'intensité de la tache 00

Lorsqu'on enregistre l'intensité de la tache 00 en fonction de l'énergie des électrons, on constate qu'une polarisation de la grille G_1 entraîne un déplacement des pics.

En conclusion, pour étudier un cristal isolant par la diffraction des électrons de faible énergie, il est indispensable que l'espace qui entoure le cristal soit équipotentiel; sinon, on commet une erreur importante sur l'énergie des électrons diffractés.

- Chapitre III -

OBSERVATIONS SUR LA MUSCOVITE ET AUTRES MICAS

Pour travailler sur des surfaces bien définies, commodes à préparer, nous nous sommes orientés vers des cristaux possédant un clivage parfait et nous avons étudié plus spécialement les micas muscovite et phlogopite.

L'échantillon est préparé habituellement par clivage à l'air. Le clivage frais est mis rapidement sous vide. Après le cycle de pompage et d'étuvage, on obtient des diagrammes de diffraction sans aucun traitement spécial du cristal sous vide.

On peut aussi observer des diagrammes sans étuvage, mais ils sont moins reproductibles; en effet, il peut se produire une contamination:

- à l'air, par des traces de composés flottant dans l'atmosphère (notamment, des vapeurs d'hydrocarbures),
- dans l'enceinte, par des traces de solvants utilisés pour le nettoyage de l'appareil.

Pour des raisons de propreté, on a donc toujours intérêt à faire le vide le plus poussé.

On observe des diagrammes dans une gamme d'énergies comprises entre le seuil de charge et une limite supérieure (environ 300V) pour laquelle les taches de diffraction disparaissent en ne laissant subsister que le fond continu.

§ 1. INTERPRETATION DE LA GEOMETRIE DES DIAGRAMMES

1) Définition de la surface

Comment définir une surface du point de vue cristallographique? Une structure de surface est caractérisée par un réseau à deux dimensions, ce qui ne signifie pas forcément que tous les atomes sont situés dans un plan, mais qu'il n'existe de périodicité que suivant deux directions.

C'est sur le plan réticulaire du cristal parallèle à la surface qu'on se base pour décrire le réseau de surface. On définit:

- la maille 2D (bidimensionnelle) du cristal, qui est celle du plan réticulaire parallèle,
- la maille 2D de surface.

On caractérise donc la surface par:

a) l'orientation du plan réticulaire (pqr) parallèle,

b) les longueurs et directions des côtés de la maille 2D de surface par rapport à la maille 2D du cristal.

2) Description à partir du réseau direct

C'est le problème de la diffraction par un réseau plan. Tandis qu'on décrit un réseau 3D (tridimensionnel) comme formé par des familles de plans réticulaires parallèles (pqr) d'équidistance d_{pqr}, on considère un réseau 2D comme formé par des familles de rangées parallèles (hk) d'équidistance d_{hk}, h et k étant les indices de Miller à deux dimensions.

La figure 24 montre une coupe du réseau direct par un plan perpendiculaire à la famille de rangées (hk). On déduit de cette figure la condition pour observer un faisceau diffracté dans la direction d'angle ϕ:

$$d_{hk}\sin\phi = \lambda$$

le faisceau incident étant normal à la surface et ayant une longueur d'onde λ.

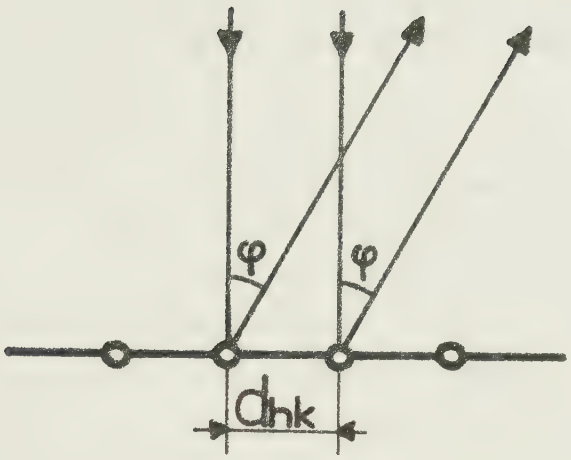


Figure 24 Diffraction par une famille de rangées (hk)

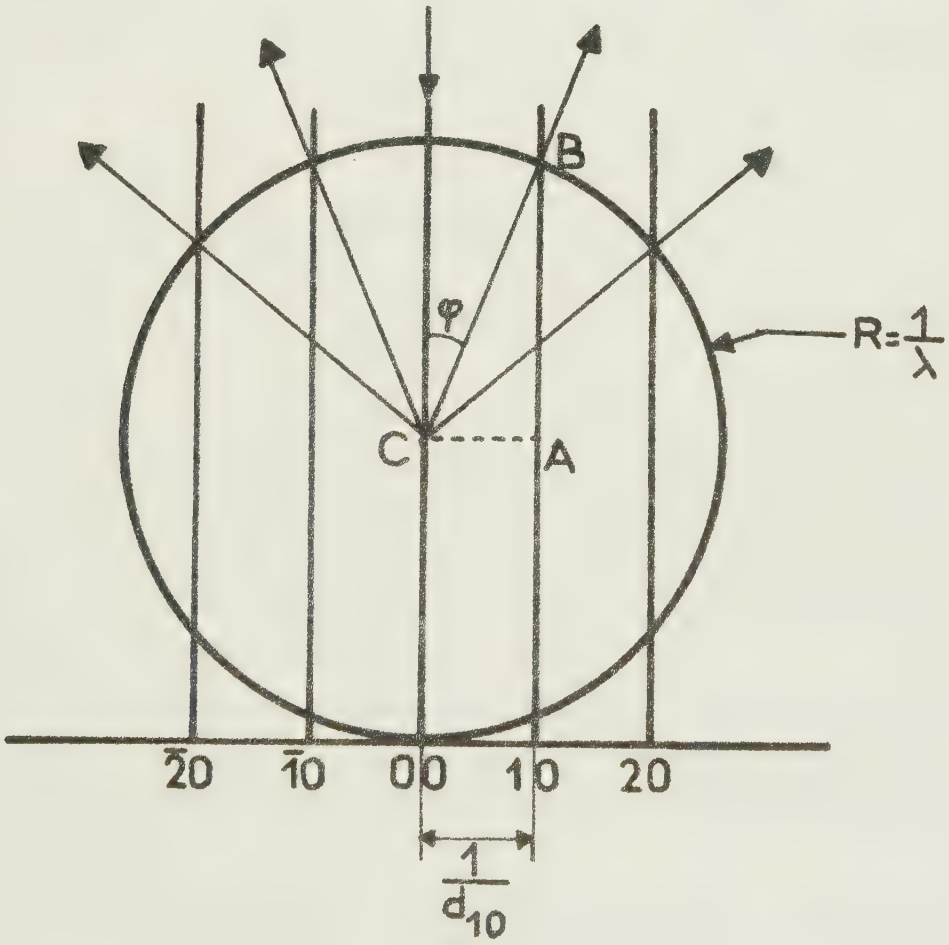


Figure 25 Réseau réciproque et sphère d'Ewald.

3) Description à partir du réseau réciproque

Il s'agit de construire le réseau réciproque d'un réseau direct 2D. Dans le plan du réseau direct, on mène de l'origine les normales aux familles de rangées (hk) et on porte sur chacune de ces droites des points hk à des distances: m x $1/d_{hk}$ (m entier). On obtient ainsi ce qu'on peut appeler le plan de base du réseau réciproque. L'ensemble des demi-droites passant par ces points hk et perpendiculaires au plan de base constitue le réseau réciproque 3D du réseau direct 2D.

Les intersections de ces demi-droites avec la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ déterminent les directions des faisceaux diffractés. La figure 25 montre une coupe du réseau réciproque perpendiculaire au plan de base. Dans le triangle ABC: $AC = BC\sin\phi$. Or: $AC = 1/\lambda$ et: $BC = 1/d_{10}$. On retrouve la relation:

$$d_{hk}\sin\phi = \lambda.$$

§ 2. APPLICATION A LA MUSCOVITE

La muscovite est un cristal monoclinique dont la maille est définie par:

$a = 5{,}2\text{Å}$ $\quad b = 9\text{Å}$ $\quad c = 20\text{Å}$ $\quad \beta = 95°$.

Le plan réticulaire parallèle à la surface de clivage est le plan (001). Dans ce plan, on a le choix entre une maille hexagonale et une maille rectangulaire centrée. Cette dernière apparaît préférable pour décrire les relations entre la surface et l'intérieur du cristal.

Nous adoptons donc, comme maille 2D du cristal, une maille rectangulaire centrée de paramètres: $a = 5{,}2\text{Å}$ et $b = 9\text{Å}$, dont le côté a est parallèle au plan de symétrie monoclinique du cristal.

A priori, on choisit une maille de surface identique à la maille 2D du cristal. La mesure des paramètres (voir plus loin) confirme cette identité.

La figure 26 montre la maille de surface, ainsi que les principales familles de rangées avec leurs indices de Miller bidimensionnels. A partir de là, on construit (comme indiqué dans le § précédent) le réseau réciproque, dont la figure 26 contient aussi le plan de base. La comparaison de cette figure avec le diagramme de diffraction donne l'indexation des différentes taches.

La figure 27 représente la maille hexagonale et le plan de base du réseau réciproque correspondant.

Mesure des paramètres

Il s'agit de mesurer les angles des faisceaux diffractés. La méthode utilisée n'exige pas la connaissance de la distance du cristal à l'écran fluorescent. On procède en deux étapes:

a) pour une énergie déterminée des électrons, on photographie le diagramme en faisant varier l'angle d'incidence de 2 en 2° jusqu'à 20° (la tache 00 se déplaçant d'un angle double). On mesure sur le cliché la distance de la tache 00 pour chaque déviation angulaire ϕ et on porte cette distance en fonction de $\sin\phi$. On obtient ainsi une courbe d'étalonnage qui donne le sinus de l'angle d'un faisceau diffracté quelconque, connaissant la position de la tache sur le cliché;

b) en conservant une incidence normale, on photographie le diagramme pour différentes longueurs d'onde des électrons. On mesure la distance d'une tache hk sur le cliché; la droite d'étalonnage fournit $\sin\phi$; connaissant λ, on calcule d_{hk}:

$$d_{hk} = \lambda/\sin\phi.$$

Nous avons appliqué cette méthode aux taches 20 et 04 de la muscovite et calculé les équidistances des familles de rangées (20) et (04) (voir figure 26).

Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant.

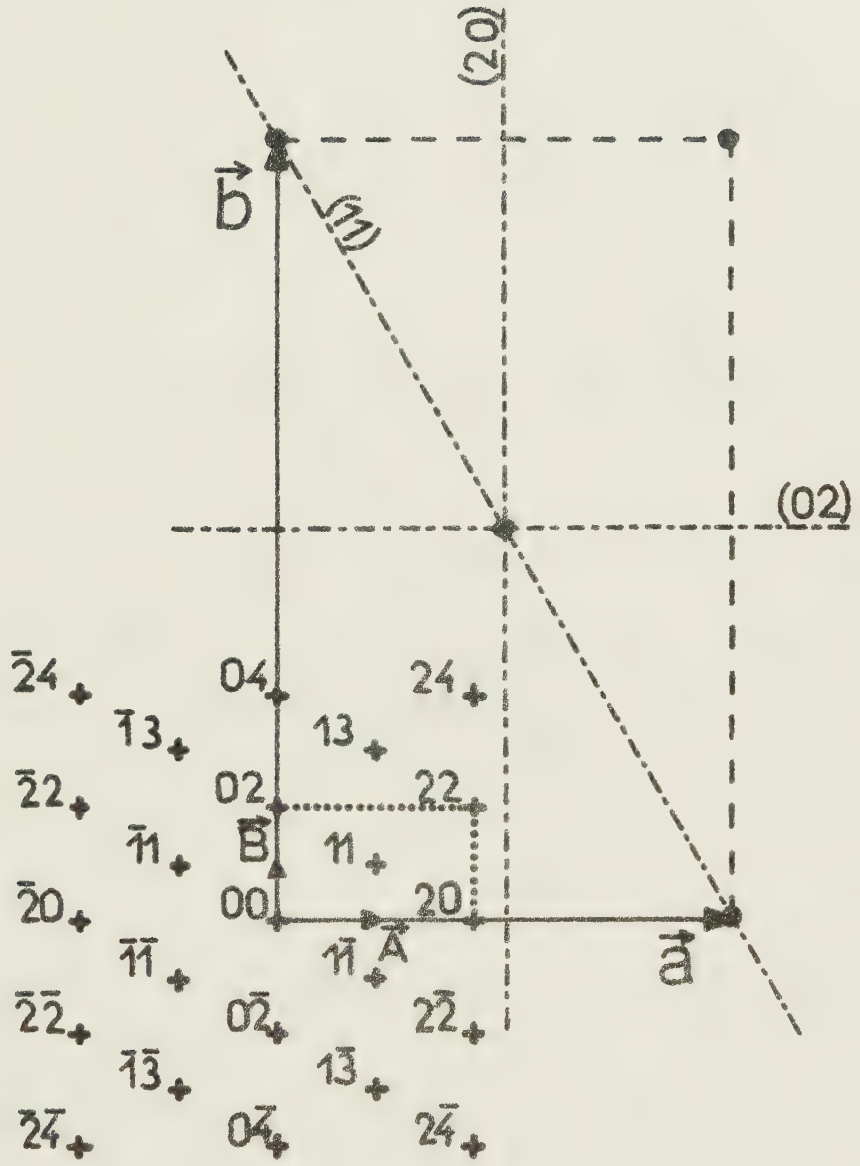


Figure 26 Maille rectangulaire centree et plan de base du réseau réciproque de la muscovite.

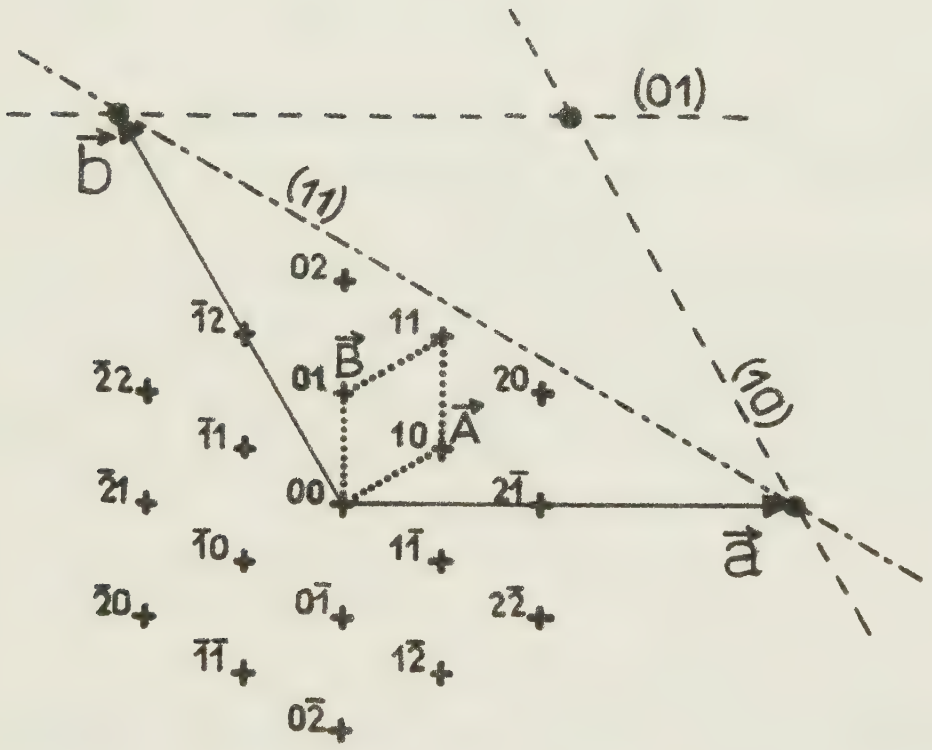


Figure 27 Maille hexagonale et plan de base du réseau réciproque de la muscovite.

V_m	d_{20}(Å)	d_{04}(Å)
90	2,63	2,29
100	2,59	2,27
110	2,60	2,26
120	2,59	2,26
130	2,61	2,26
140	2,55	2,24
150	2,56	2,26
160	2,57	2,26

V_m est la tension d'accélération des électrons mesurée par le voltmètre; la longueur d'onde s'en déduit par la formule:

$$\lambda = 12,25/\sqrt{V_m - V_c}$$

où V_c est la différence de potentiel de contact entre la cathode et la surface du cristal. Dans le cas présent, V_c vaut 2,2V: c'est la différence entre le travail d'extraction du mica (4,8V)[19] et celui du tungstène thorié[20], qui est de 2,6V.

Du tableau ci-dessus on déduit les valeurs moyennes:

$$d_{20} = 2,59\text{Å} \quad d_{04} = 2,26\text{Å}$$

d'où les paramètres de la maille de surface:

$$a = 2d_{20} \qquad b = 4d_{04}$$

soit:

$$a = 5,18\text{Å} \qquad b = 9,04\text{Å}$$

l'incertitude maximale sur les valeurs ainsi mesurées est évaluée à 1,5%.

Ces chiffres sont à comparer à ceux fournis par les rayons X:

$$a = 5,20\text{Å} \qquad b = 9,00\text{Å}$$

l'écart par rapport à ces derniers est de 0,5%.

On peut donc conclure que la maille de surface et la maille du plan (001) de la muscovite sont identiques aux erreurs d'expériences près.

§ 3. CLIVAGE SOUS VIDE

Etant donné la facilité de clivage des micas, nous avons cherché à faire cette opération sous vide, pour éviter tout risque de contamination pendant la manipulation à l'air et pendant l'étuvage. Le clivage "in situ" dans les meilleures conditions de vide crée une surface propre.

1) Dispositif de clivage

On se sert du manipulateur décrit précédemment, sur lequel est fixé le cristal, et d'un mouvement de translation qui porte le couteau (lame de rasoir)[21].

On aligne la "tranche" du cristal et le couteau, puis on amorce le clivage en introduisant la lame de quelques millimètres dans le mica. En tournant le porte-cristal (figure 28), on sépare les deux feuillets et on les replie côte à côte. On maintient les feuillets écartés, soit au moyen du couteau de clivage, soit, pour libérer les mouvements du porte-cristal, au moyen d'un petit ressort (faisant office de "taquet") solidaire du porte-cristal.

On peut ainsi examiner, à tour de rôle, chacune des faces du clivage par diffraction.

2) Phénomènes électriques accompagnant le clivage

Une surface de muscovite clivée sous ultra-vide ne fournit aucun diagramme pendant un intervalle de temps qui peut varier de 30 à 90 minutes[21], même lorsque le faisceau d'électrons sort du canon avec une énergie de plusieurs centaines de volts. Ensuite, les premiers diagrammes apparaissent vers 250V et la limite de charge s'abaisse progressivement jusqu'à se rapprocher de la valeur habituelle pour la muscovite clivée à l'air.

Il y a cependant un moyen d'obtenir des diagrammes quelques instants seulement après le clivage sous vide[21] : on porte le support du cristal à un potentiel d'environ +1500V par rapport au potentiel de la cathode; au bout d'une dizaine de secondes de ce traitement, on constate que la surface s'est déchargée.

Clivage du mica sous vide

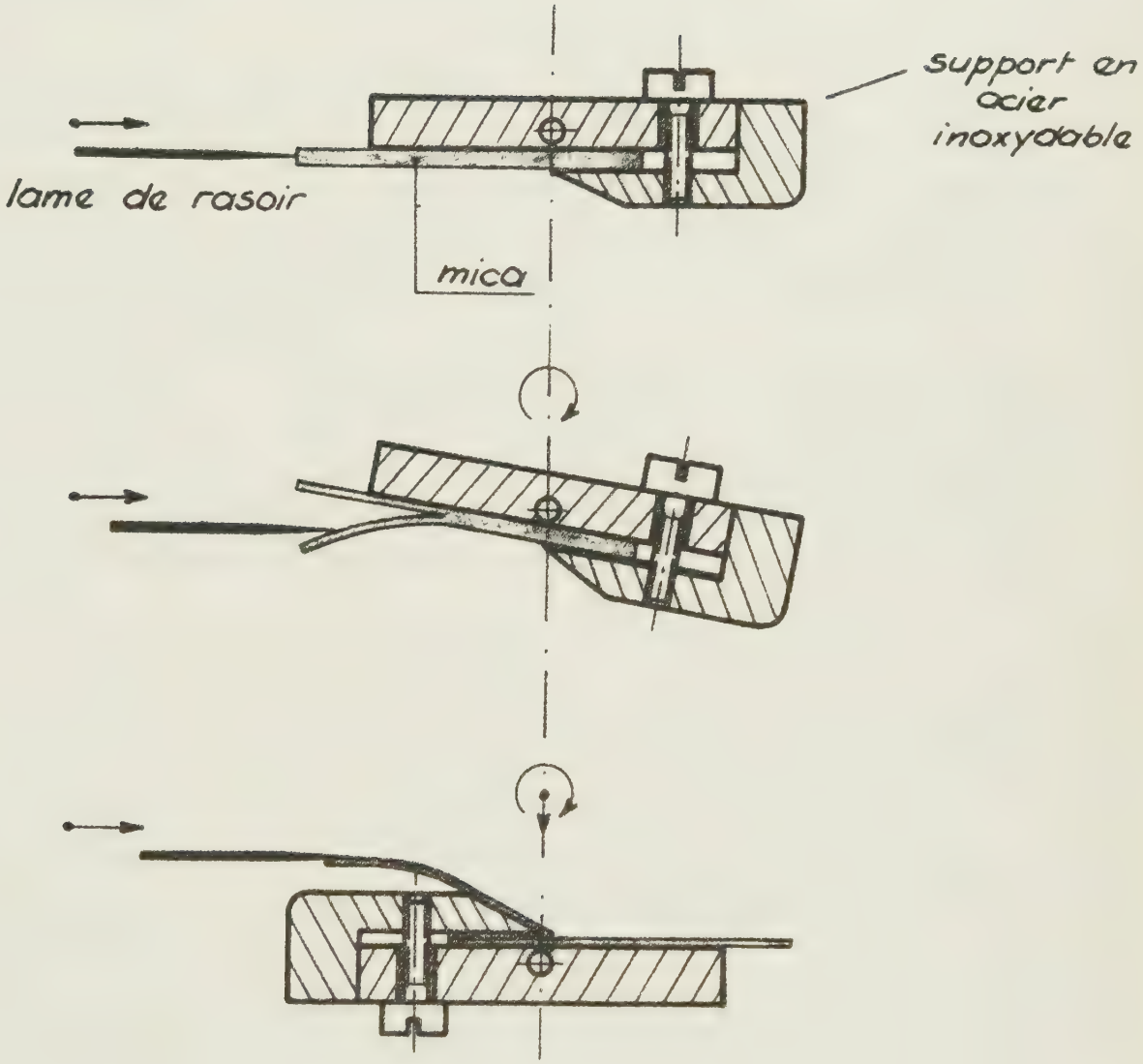


Figure 28.

Ces phénomènes ont été confirmés et étudiés de façon approfondie par Müller et Chang[22]. Ces auteurs expliquent la charge négative acquise par la surface d'un mica clivé sous vide et exposé au faisceau d'électrons, en admettant l'existence de pièges à électrons créés par les contraintes subies par la surface lors du clivage.

3) Dégagement gazeux pendant le clivage

Le problème consiste à analyser un dégagement gazeux très faible et très fugitif. Il ne serait pas possible de le mettre en évidence dans une installation à vide ordinaire, car il serait complètement noyé dans l'ensemble des gaz résiduels. Il faut donc une enceinte à ultra-vide.

D'autre part, il faut disposer d'un spectromètre de masse très sensible et à temps de réponse rapide. Un filtre de masse quadrupolaire, muni d'un multiplicateur à électrons secondaires et permettant,grâce à un balayage rapide,d'observer le spectre sur l'écran d'un oscilloscope, convient parfaitement à ce genre d'analyse.

a) description de l'appareil

L'enceinte est en acier inoxydable (figure 29). Le pompage est fait par des pompes à sorption et une pompe ionique au titane. L'analyseur est un quadrupôle E.A.I. (série Q200).

Notons quelques particularités du montage expérimental:

- la source d'ions du spectromètre est en vue directe de l'échantillon;
- une vanne-papillon permet de réduire la vitesse de pompage et d'augmenter la sensibilité de la détection;
- le clivage est fait sans couteau au contact de la surface du mica; d'autre part, l'effort de clivage est appliqué par l'intermédiaire d'un mouvement de translation (membrane flexible). On supprime ainsi deux sources de gaz parasites par frottement.

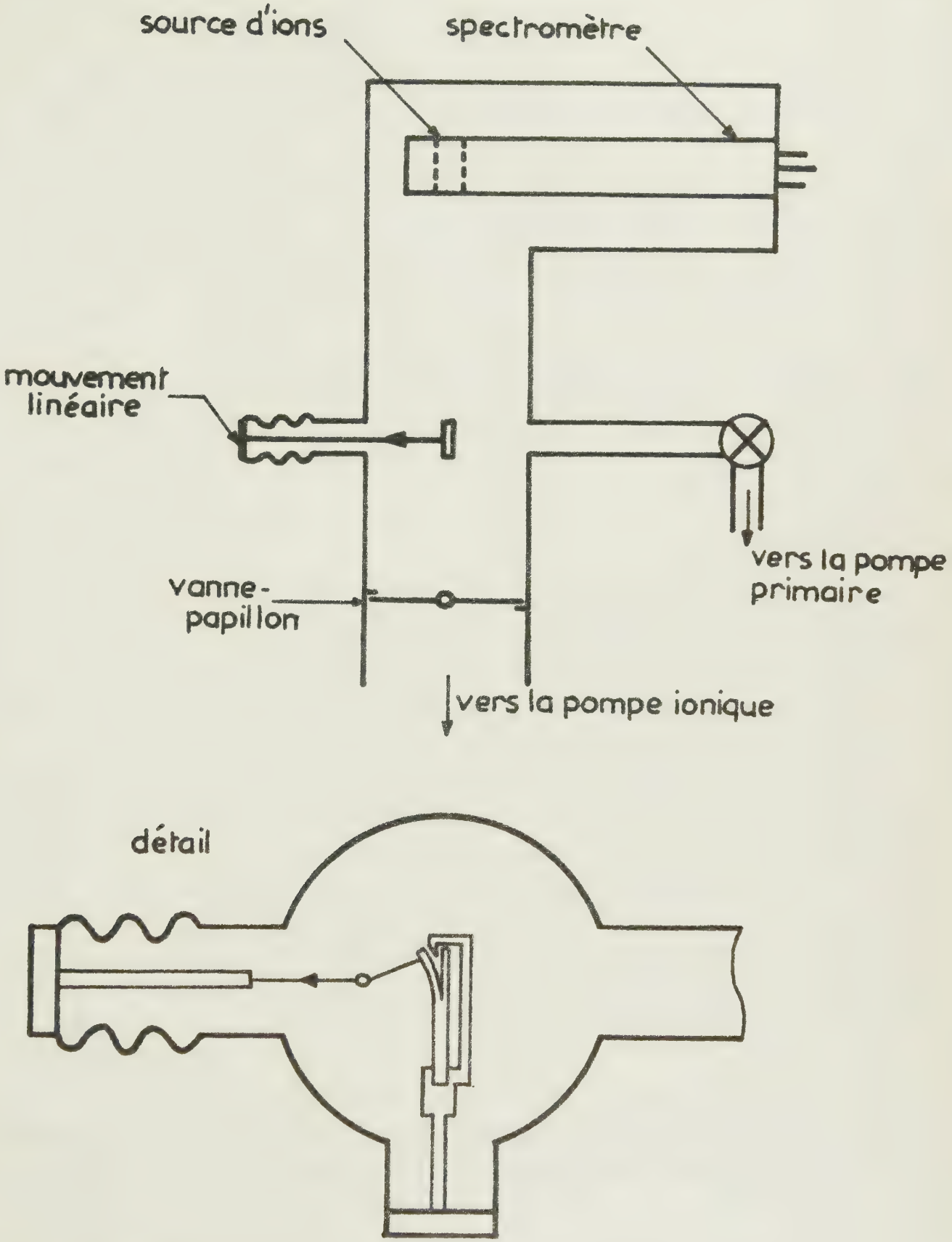


Figure 29 Cellule d'analyse des gaz libérés par le clivage d'un mica.

b) analyse des gaz

Après avoir atteint une pression de l'ordre de 10^{-9}torr et bien dégazé le filament du spectromètre, on ferme la vanne-papillon et on clive.

On photographie l'écran de l'oscilloscope avant, pendant et après le clivage; le temps de balayage du spectre entre les masses 2 et 50 est de 50ms, le temps de pose de 1/4s. Environ 10s après la fin du clivage, le spectre de masse est redevenu comme avant.

Etant donné qu'on applique l'effort de traction au moyen d'une commande très démultipliée, on peut observer plusieurs dégagements gazeux successifs au cours du tirage: le clivage ne se produit donc pas de façon continue, mais par à-coups.

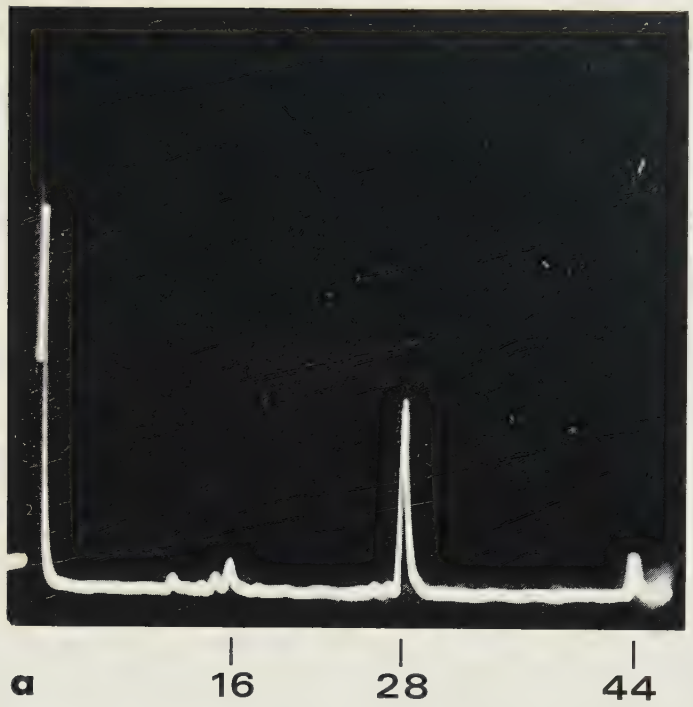
La figure 30 montre un spectre dans lequel on retrouve presque tous les gaz (sauf CO_2) identifiés au cours de plusieurs expériences de clivage; il est rare qu'ils soient présents simultanément sur le même spectre. Le principal pic correspond à la masse 28; il s'agit surtout d'azote, puisque la masse 14 augmente simultanément. A côté de l'azote, on trouve de l'hydrogène (2), de l'eau (18), de l'oxygène (32) et de l'argon (40).

Il faut noter que l'oxygène et l'eau disparaissent extrêmement vite: c'est ainsi que l'oxygène n'est présent que sur la photo coïncidant avec le clivage et encore, pendant le temps de pose de 1/4s, son pic diminue-t-il d'un tiers (figure 30). L'eau reste visible pendant quelques secondes seulement.

Nous avons perfectionné l'enregistrement des spectres en utilisant, au lieu d'un appareil photo, une caméra 16mm déclenchée vue par vue (temps de pose: 1/4s, fréquence: 90 vues par minute).

Grâce à l'augmentation de la fréquence des prises de vues, nous avons pu:

- mettre en évidence des différences de composition du dégagement gazeux au fur et à mesure que le clivage progresse,
- mieux faire apparaître les gaz fugitifs, comme la vapeur d'eau.



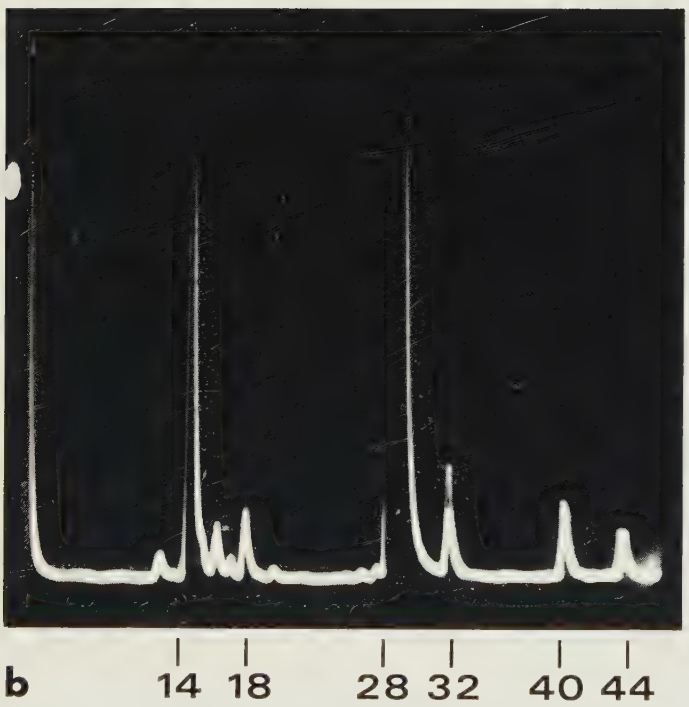


Figure 30 — Dégagement gazeux accompagnant le clivage d'une muscovite

a. avant le clivage (gaz résiduels)
b. pendant le clivage.

La figure 31 montre plusieurs dégagements gazeux successifs au cours du clivage d'une même lamelle de muscovite. Les vues de gauche correspondent au spectre des gaz résiduels, qui se rétablit rapidement après chaque dégagement. Notons que le pic de la masse 28 est, dès le début de l'analyse, en dehors de l'écran.

c) discussion

Nous avons cherché à faire uniquement une analyse qualitative pour déceler la présence éventuelle d'eau. Comme il y a de l'eau interfoliaire dans les micas, on peut, en effet, se demander si, lors du clivage, cette eau reste fixée à la surface ou passe dans la phase gazeuse. Nos mesures indiquent que c'est la seconde hypothèse qu'il faut retenir.

Par rapport à Mercer[23], nous trouvons les mêmes gaz, mais, en plus, nous montrons la présence d'eau qu'il n'a pas décelée. Cela peut s'expliquer par des différences dans l'appareillage et dans la méthode d'analyse. Mercer utilise un spectromètre à balayage lent et enregistrement graphique des spectres; il "stocke" donc le dégagement gazeux dans la cellule de clivage qui est reliée à l'analyseur par un tube capillaire; d'autre part, les parois de son appareil sont en verre et étuvées à 350°C. Il est probable que, dans ce cas, les parois fixent énergiquement la vapeur d'eau[33] avant qu'elle ne parvienne jusqu'à la cellule d'analyse.

D'autre part, il résulte de notre analyse[34] que la composition des gaz libérés varie de façon discontinue au cours du clivage. On peut penser que ces gaz proviennent d'inclusions localisées entre les feuillets de la muscovite. Par comparaison, un mica synthétique ne donne pas lieu à un dégagement gazeux mesurable[22].

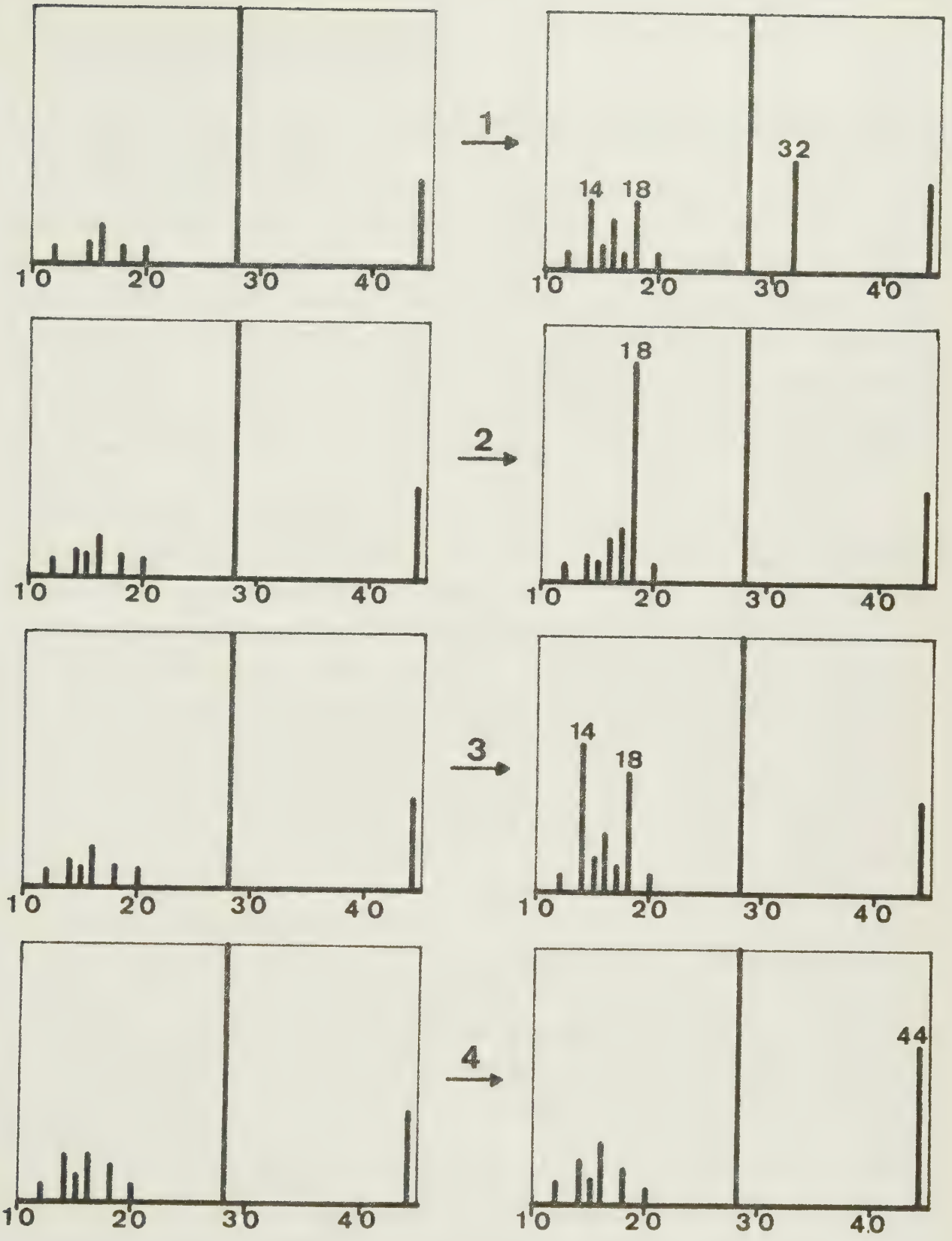


Figure 31 Dégagements gazeux successifs au cours du clivage d'une même lamelle de muscovite

(1) azote, eau, oxygène
(2) eau
(3) azote, eau
(4) anhydride carbonique

§ 4. SYMETRIE DES DIAGRAMMES

1) Mise en évidence d'un plan de symétrie dans les diagrammes de muscovite

Le dispositif de clivage sous vide permet d'observer, au cours d'une même expérience, les deux faces du clivage. La comparaison des diagrammes nous a conduits à constater que chaque face donnait un diagramme symétrique par rapport à un plan[21]. Pour situer ce dernier par rapport au plan de symétrie monoclinique de la muscovite, on a systématiquement orienté les échantillons par observation en lumière convergente (le plan de symétrie monoclinique étant perpendiculaire au plan des axes optiques).

C'est ainsi que Deville et al.[24] ont pu montrer que le plan de symétrie du diagramme coïncide avec le plan de symétrie du feuillet individuel de la muscovite.

Rappelons quelques données relatives à la muscovite. Elle est constituée par un empilement de feuillets identiques. Chaque feuillet possède un plan de symétrie perpendiculaire au feuillet et faisant un angle de 60° avec le plan de symétrie monoclinique (010). Les plans de symétrie des feuillets successifs sont parallèles alternativement aux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Les traces de ces plans sont indiquées par m_1 et m_2 dans la figure 32. Le clivage se produit au niveau des ions potassium interfoliaires.

En diffraction d'électrons de faible énergie, cela se traduit par les observations suivantes:[24]

a) les deux faces du clivage donnent des diagrammes à plans de symétrie parallèles (le cristal étant orienté de façon que le plan de symétrie monoclinique soit parallèle à la charnière de clivage);

b) sur une même face, on peut trouver deux orientations du plan de symétrie suivant $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$ à cause des marches de clivage; si le faisceau tombe à la limite de deux plages d'orientations différentes, on obtient un diagramme à plan de symétrie parallèle à (010).

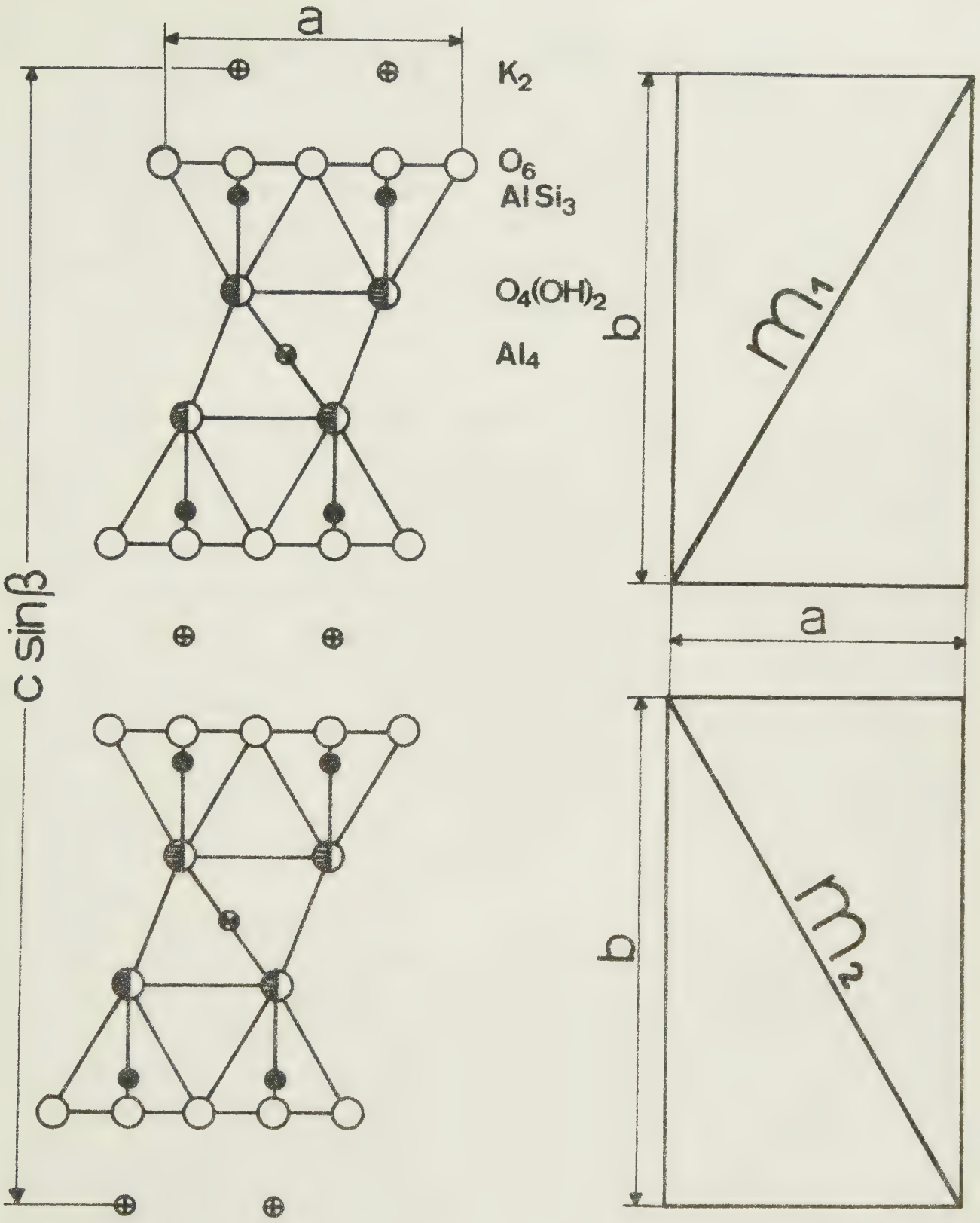


Figure 32 Schéma de la maille de la muscovite: Orientation des plans de symétrie m_1 et m_2 des feuillets.

2) Symétrie en fonction de l'énergie des électrons

Deville et al. avaient trouvé un plan de symétrie jusque vers 70V[24], mais avaient été gênés par la charge du cristal pour obtenir des diagrammes à des énergies plus basses.

En appliquant les méthodes décrites à propos des cristaux isolants (chapitre II), nous avons pu abaisser la limite d'observation à 20V et montrer que les diagrammes de muscovite présentent seulement un plan de symétrie jusqu'aux plus faibles énergies utilisées (figure 33).

3) Comparaison des deux faces du clivage

On se place dans le cas où la charnière de clivage est parallèle au plan de symétrie monoclinique. Nous appelons "plages correspondantes" les zones des feuillets qui sont au contact l'une de l'autre avant d'être séparées par le clivage.

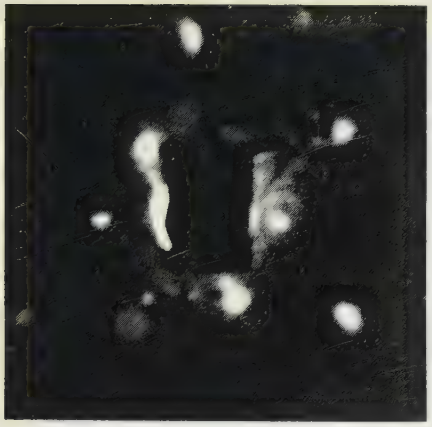
Nous avons remarqué qu'après clivage des plages correspondantes donnent des diagrammes de diffraction "antiparallèles" (figure 34), c'est-à-dire qu'un vecteur $\vec{AB}$ lié au feuillet inférieur correspond à un vecteur $\vec{A'B'}$ antiparallèle du feuillet supérieur.

Si la charnière de clivage était perpendiculaire au plan de symétrie monoclinique, on obtiendrait des diagrammes de même orientation ($\vec{AB}$ parallèle à $\vec{A'B'}$).

4) Interprétation

a) Il s'agit d'abord d'expliquer la persistance du plan de symétrie du diagramme jusqu'aux plus faibles énergies (donc pour la pénétration la plus petite) des électrons.

Dans la couche octaédrique du feuillet de la muscovite, il y a 1/3 de lacunes et 2/3 de sites occupés par des ions aluminium. Ces lacunes provoquent, d'après Radoslovich[25] et Gatineau[26], une distorsion de la couche octaédrique, le volume des octaèdres occupés étant plus petit que celui des octaèdres vides.

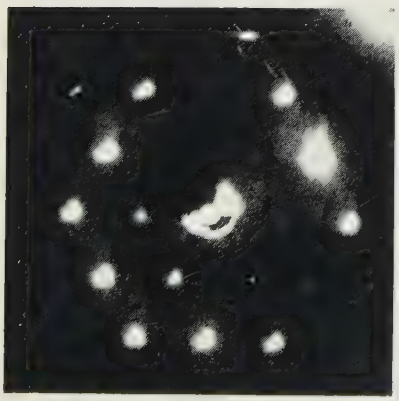


30V

25V

20V

Figure 33 — Diagrammes de muscovite.



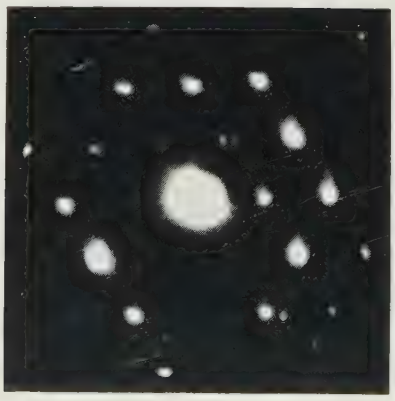


Figure 34 — Comparaison des deux faces du clivage d'une muscovite (70V).

Nous admettons donc que, moyennant une certaine flexibilité de la couche tétraédrique, cette déformation se transmet jusqu'à la surface du clivage.

Pour mieux nous rendre compte de la nature de la surface, nous avons essayé de la reconstituer à l'aide d'un modèle de billes (figure 37). Nous n'avons représenté que les atomes d'oxygène et les oxhydriles en supposant:

- les positions des O et OH de la partie supérieure de la couche octaédrique fixes et déterminées par les coordonnées de Gatineau[27],
- chaque tétraèdre SiO_4 rigide, mais leur assemblage déformable (c'est-à-dire qu'un tétraèdre est susceptible de pivoter autour de l'oxygène du sommet supposé fixe).

La structure la plus probable s'obtient par une rotation des tétraèdres qui déforme l'arrangement hexagonal des oxygènes, tel qu'on le considère d'habitude dans la structure idéale des micas. On peut se représenter la surface comme une "tôle ondulée" dont les lignes de crêtes et de creux sont parallèles au plan de symétrie du feuillet (figure 35).

D'autre part, le départ d'une moitié des potassium lors du clivage laisse autant de lacunes: parmi les atomes "vus" par les électrons, il faut compter les oxhydriles ainsi découverts. D'après le modèle (figure 37), ces OH n'occupent pas les centres des trous, d'où une cause supplémentaire de dissymétrie.

b) L'observation relative à l'antiparallélisme des diagrammes demande à être expliquée.

Considérons d'abord la disposition des atomes d'oxygène autour du site d'un ion potassium. Le modèle précédent (figure 35) indique une configuration ditrigonale, chaque K^+ ayant trois plus proches voisins (petit triangle) et trois autres un peu plus éloignés (grand triangle).

Examinons ensuite comment l'ion K^+ se loge entre les deux feuillets adjacents. En admettant que, d'un feuillet à l'autre, les petits triangles (respectivement les grands triangles) sont inversés, pour réaliser l'assemblage le plus compact,

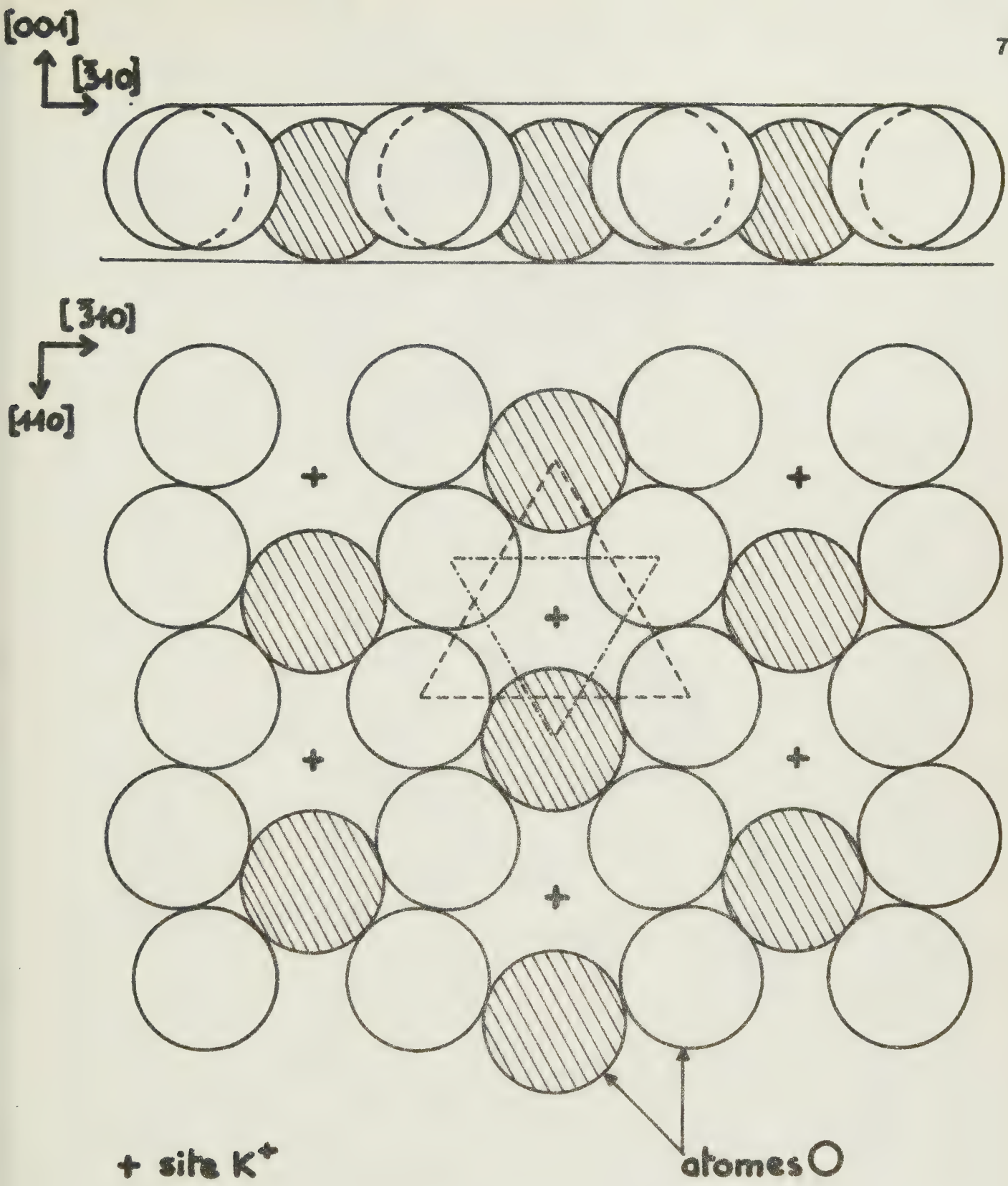


Figure 35 Muscovite : représentation de la couche superficielle des atomes d'oxygène.

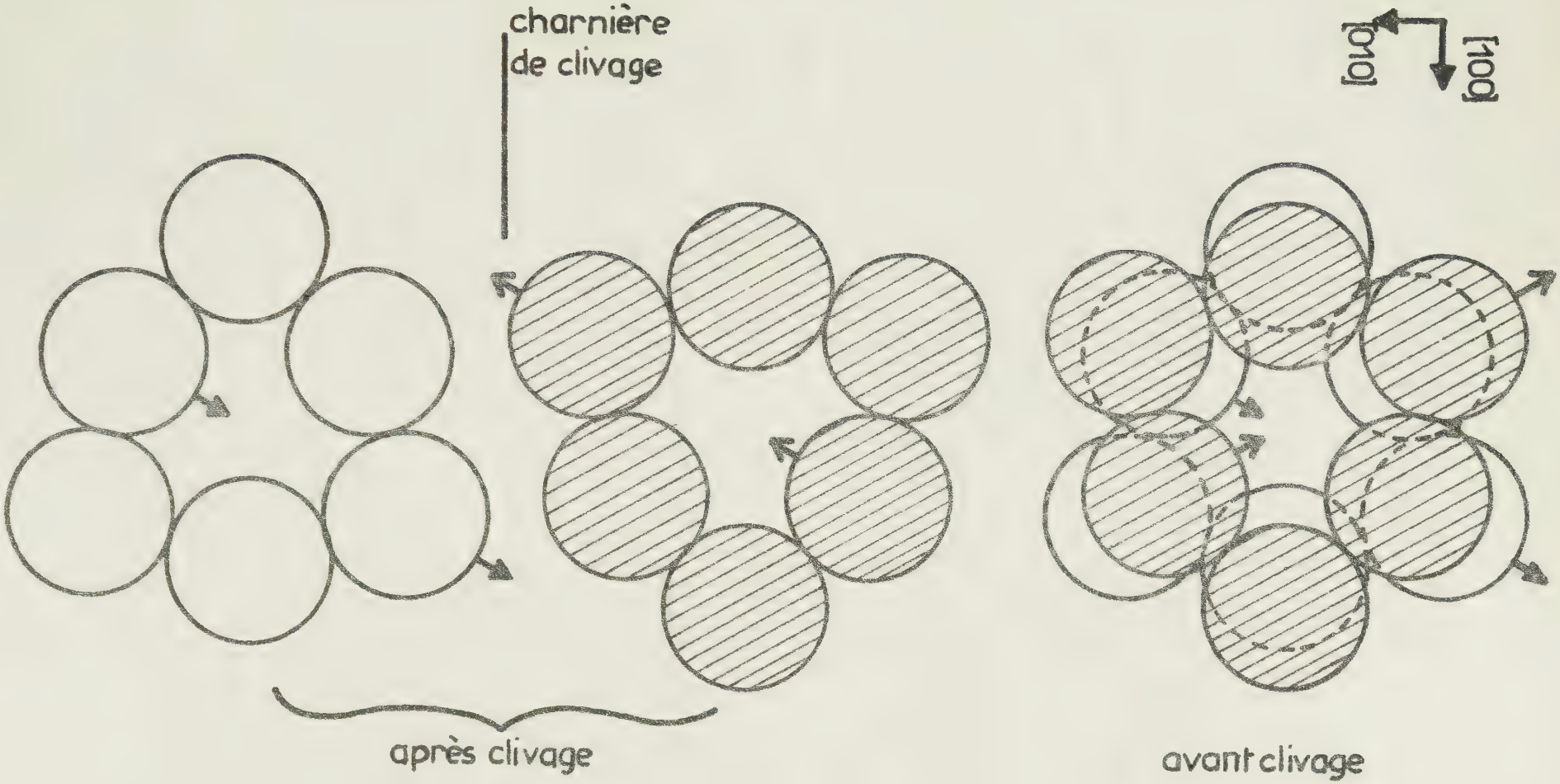


Figure 36 Disposition des atomes d'oxygène sur les deux faces d'un clivage de muscovite.

on aboutit à la configuration représentée dans la figure 36 (avant clivage). Si l'on représente les deux faces côte à côte après clivage (par rapport à une charnière parallèle au plan de symétrie monoclinique), on obtient deux polygones d'atomes d'oxygène antiparallèles (figure 36).

5) Comparaison avec la phlogopite et la biotite

Rappelons que Deville et al. avaient trouvé pour la phlogopite une symétrie hexagonale aux énergies inférieures à 70V, une symétrie ternaire entre 70 et 160V et un plan de symétrie seulement aux énergies plus élevées[28].

Comme pour la muscovite, nous avons repris cette étude aux très faibles énergies et observé des diagrammes jusque vers 20V. Nous avons obtenu les résultats suivants:

a) les intensités des taches 01, 10, 1$\bar{1}$,... du premier hexagone du diagramme (notation hexagonale, cf. figure 27) restent toujours égales entre elles;

b) grâce au porte-cristal rapproché, nous avons pu observer davantage de taches aux faibles énergies et constater que la symétrie de l'ensemble du diagramme est, en réalité, ternaire (figure 38); ce sont les taches 11, 2$\bar{1}$, $\bar{1}$2,... du deuxième hexagone qui sont responsables de cette symétrie ternaire;

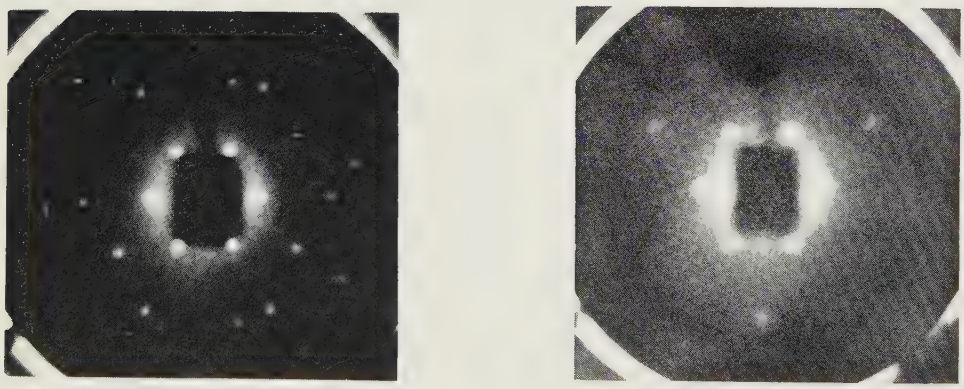
c) pour certaines énergies seulement, les intensités de ces taches s'égalisent et la symétrie apparente devient hexagonale;

d) lorsqu'on examine les deux faces du clivage (charnière de clivage parallèle au plan de symétrie du cristal), les plages correspondantes donnent des diagrammes "antiparallèles";

e) les diagrammes de phlogopite et de biotite sont tout à fait analogues dans cette gamme d'énergies inférieures à 70V.

Les observations a) et c) expliquent pourquoi Deville et al. avaient conclu à une symétrie hexagonale des diagrammes de phlogopite aux énergies inférieures à 70V.

Figure 37 — Modèle de billes de la surface de la muscovite.



50V 33V

Figure 38 — Diagrammes de phlogopite.

La composition des couches superficielles est la même que pour la muscovite; elle ne diffère qu'à partir des cations octaédriques. Dans la phlogopite et la biotite, tous les sites octaédriques sont occupés: la couche octaédrique est donc plus régulière, ce qui supprime les dénivellations entre atomes d'oxygène de la surface. D'autre part, les oxhydriles "vus" par les électrons se situent aux centres des trous laissés par le départ de la moitié des potassium. Ce sont deux causes de dissymétrie en moins par rapport à la muscovite. Pour expliquer la symétrie ternaire, il faut admettre qu'il subsiste une certaine rotation des tétraèdres SiO_4 dans la phlogopite.

Remarque: dans ce §, nous n'avons pas tenu compte d'un autre facteur de déformation, à savoir les substitutions tétraédriques, car il est difficile de se représenter leur effet sur le réseau des oxygènes de la surface.

6) Conclusion

La diffraction des électrons de faible énergie (quelques dizaines de volts) fournit un moyen de déterminer la symétrie de la surface des micas; elle confirme, par une voie directe, les données des rayons X qui indiquent une déformation de la surface par rapport à la structure idéale. L'effet de cette déformation est d'abaisser la symétrie de la couche de surface, qui d'hexagonale devient trigonale dans le cas de la phlogopite et de la biotite, tandis que seul subsiste un plan de symétrie dans le cas de la muscovite.

§ 5. ACTION DES GAZ

1) Observations

Nous avons fait des essais pour rechercher l'influence éventuelle des gaz sur la surface de la muscovite et obtenu les résultats suivants (qui s'appliquent aussi à la phlogopite):

a) on n'observe pas de différence entre diagrammes de cristaux clivés à l'air ou sous vide;

b) qu'ils aient été clivés à l'air ou sous vide, ces micas donnent des diagrammes stables pendant des semaines et des mois dans le diffracteur;

c) une remontée de pression dans le diffracteur jusqu'à 10^{-4}torr (soit en faisant une rentrée d'air, soit en laissant les gaz résiduels s'accumuler en l'absence de pompage) ne provoque pas de changements dans les diagrammes;

d) si l'on part d'une surface clivée sous vide (donc la plus propre possible) que l'on décharge immédiatement par bombardement, on n'observe pas de modification du diagramme en introduisant de la vapeur d'eau (principal gaz susceptible d'être adsorbé) jusqu'à 10^{-4}torr.

2) Interprétation

Si l'on considère la nature de la surface d'un mica, on remarque que les ions K^+ et les substitutions $(Si,Al)^-$ exercent des forces de nature électrostatique. Or les gaz auxquels la surface est exposée sont des gaz moléculaires ou des gaz rares. Parmi eux, seuls sont susceptibles d'être adsorbés ceux ayant des molécules polaires, donc principalement la vapeur d'eau.

Mais les interactions faisant intervenir un dipôle permanent dans la particule adsorbée sont faibles par rapport aux interactions cation-anion assurant la cohésion des feuillets. On les range dans la catégorie des forces produisant la physisorption.

Exemple: de Boer[29] indique qu'un groupe OH (moment 1,7D) est fixé sur NaCl avec une énergie de 5,3 kcal/mole, due à

l'interaction du dipôle avec le champ superficiel, tandis que les forces de dispersion interviennent pour 0,6kcal/mole.

En se basant sur une énergie d'adsorption E = 6kcal/mole, on peut évaluer le temps de séjour moyen τ de la particule adsorbée à la surface d'après la formule de Frenkel[30] :

$$\tau = \tau_o \exp E/RT$$

où: $\tau_o = 1/\nu_o$ (ν_o: fréquence de vibration de la particule adsorbée) est de l'ordre de 10^{-13}s. On trouve: $\tau \simeq 10^{-9}$s.

Par comparaison, une valeur typique pour la chimisorption E = 25kcal/mole conduirait à un temps de séjour de l'ordre de la semaine: une telle énergie d'interaction donne lieu à des phénomènes couramment observés en diffraction des électrons de faible énergie.

Il n'est donc pas étonnant que, dans les conditions expérimentales habituelles de la diffraction des électrons de faible énergie (pression inférieure à 10^{-4}torr, étuvage préalable), on n'observe pas de modification de la surface des micas.

Par contre, il est probable qu'il y a adsorption physique réversible de molécules d'eau:

- soit à des pressions plus élevées, mais il faut recourir à d'autres méthodes d'étude,
- soit à des températures très inférieures à la température ordinaire, auquel cas la diffraction des électrons lents pourrait peut-être déceler une fixation d'eau; notons cependant que des essais faits sur des micas à -140°C et sous une pression de vapeur d'eau de 10^{-4}torr se sont révélés négatifs.

Du point de vue de la diffraction des électrons lents, la surface d'un mica apparaît donc comme inerte vis-à-vis des gaz; une inertie analogue se retrouve pour d'autres surfaces à caractère ionique, comme les clivages d'halogénures alcalins, par exemple LiF[16]; nous l'avons constaté pour NaCl également.

3) Discussion

Examinons enfin un certain nombre d'objections que l'on peut soulever:

a) Ayant admis que la surface d'un mica ne fixe pas de molécules d'eau après clivage, on peut néanmoins se demander si des molécules d'eau interfoliaires ne restent pas à la surface lors du clivage.

En plus de l'argument précédent relatif à l'énergie de liaison, le fait qu'on observe un dégagement de vapeur d'eau pendant le clivage sous vide (cf. le § 3. de ce chapitre) confirme que:

- les molécules d'eau ne sont pas fortement retenues,
- la surface ainsi préparée est propre.

b) Comment savoir s'il s'agit bien d'une surface de clivage vierge et non d'une surface préclivée à l'air, puis recollée? Nous pensons que les phénomènes de charge extrêmement caractéristiques apparaissant après clivage sous vide (cf. le § 3. de ce chapitre) différencient nettement une telle surface d'une surface clivée à l'air.

- RESUME -

Notre premier objectif a été la réalisation d'un diffracteur à électrons de faible énergie. En utilisant les techniques de l'ultra-vide, nous avons construit et fait fonctionner le premier diffracteur à enceinte métallique. Un second appareil, plus élaboré, a été mis au point par la suite.

C'est au moyen de ces deux appareils qu'ont été accomplis l'essentiel des travaux du Laboratoire de MInéralogie dans le domaine des électrons lents.

A un moment où, seuls, métaux et semi-conducteurs faisaient l'objet d'études par la diffraction des électrons lents, nous avons essayé d'appliquer cette méthode aux isolants. Nous avons obtenu, pour la première fois, des diagrammes de cristaux isolants (magnésie, muscovite) et montré l'existence d'un seuil de charge qui limite vers le bas la gamme des énergies exploitables; ce seuil s'explique par l'émission électronique secondaire.

En poursuivant cette étude, il est apparu que le seuil de charge n'est pas une constante caractéristique du cristal, mais qu'il dépend des conditions expérimentales: le facteur déterminant est la quantité d'électrons reçue par le cristal (produit du courant incident par le temps d'irradiation).

L'examen du phénomène inverse (décharge d'un cristal chargé négativement) a mis en évidence que les propriétés de la surface d'un isolant, à un instant donné, dépendent des traitements subis antérieurement. L'existence de pièges à électrons dans les isolants impose de tenir compte de l'"histoire" de la surface.

Comme cette charge négative constitue une limitation de la méthode de diffraction des électrons lents, nous avons cherché à atténuer ses effets et à abaisser le seuil de charge le plus possible, en utilisant notamment un faisceau pulsé.

Une étude complémentaire des isolants a montré que la charge positive du cristal peut, elle aussi, devenir gênante dans certaines conditions.

Parmi les cristaux isolants, le mica muscovite a plus particulièrement retenu notre attention.

La mesure des paramètres du réseau de surface nous a permis de conclure que la périodicité dans le plan de clivage n'est pas modifiée par rapport à l'intérieur du cristal.

Nous avons mis au point un dispositif de clivage sous vide des micas qui présente le double intérêt de fournir une surface propre et de permettre l'examen des deux faces du clivage.

Clivée sous vide et exposée au faisceau d'électrons, une surface de muscovite présente des propriétés particulières, très différentes de celles d'une muscovite clivée à l'air; elle peut se charger à un potentiel négatif de l'ordre de 1000V.

Le clivage sous vide d'une muscovite s'accompagne d'un dégagement gazeux qui a été analysé par spectrométrie de masse; sa composition varie d'un endroit à l'autre de la surface clivée (inclusions).

Grâce aux méthodes mises au point pour les isolants, la symétrie des diagrammes de muscovite et de quelques autres micas a été étudiée pour les énergies des électrons les plus faibles possible (20 à 70V), de manière à obtenir des renseignements sur la couche la plus superficielle. Nous avons trouvé, pour la muscovite, un plan de symétrie, pour la phlogopite et la biotite, un axe ternaire. Ces résultats indiquent une déformation de la surface par rapport à la structure idéale des micas, déformation plus importante pour un mica dioctaédrique que pour un mica trioctaédrique.

Enfin, nous avons tenté de déceler une adsorption éventuelle de gaz et, particulièrement, de vapeur d'eau sur des clivages de muscovite. Les expériences s'étant révélées négatives, on peut admettre que la surface d'un mica est inerte vis-à-vis des gaz dans les conditions habituelles de la diffraction des électrons lents.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) C.Davisson, L.H.Germer.- Phys.Rev.,30,705(1927)

(2) H.E.Farnsworth.- Phys.Rev.,34,679(1929)

(3) R.L.Park, H.E.Farnsworth.- Rev.Sci.Instr.,35,1592(1964)

(4) E.J.Scheibner, L.H.Germer, C.D.Hartman.- Rev.Sci.Instr., 31,112(1960)

(5) W.Ehrenberg.- Phil.Mag.,18,878(1934)

(6) J.J.Lander, J.Morrison, F.Unterwald.- Rev.Sci.Instr., 33,782(1962)

(7) S.Goldsztaub, B.Lang.- C.R.Ac.Sci.,B257,1908(1963)

(8) S.Goldsztaub, B.Lang.- C.R.Ac.Sci.,B258,117(1964)

(9) B.Lang.- C.R.Ac.Sci.,B267,1325(1968)

(10) N.R.Whetten, A.B.Laponsky.- Phys.Rev.,107,1521(1957)

(11) B.Petzel.- Ann.der Physik,7.Folge,6,55(1960)

(12) H.Salow.- Z.techn.Physik,21,8(1940)

(13) J.B.Johnson, K.G.McKay.- Phys.Rev.,91,582(1953)

(14) W.O.Schumann.- Arch.Elektrotechn.,27,155(1933)

(15) C.J.Cook, W.J.Fredericks.- J.Appl.Phys.,32,860(1961)
W.J.Fredericks, C.J.Cook.- Phys.Rev.,121,1693(1961)
C.J.Cook, W.J.Fredericks.- J.Chem.Phys.,36,608(1962)

(16) E.G.McRae, C.W.Caldwell.- Surface Science,2,509(1964)

(17) K.G.McKay.- J.Appl.Phys.,22,89(1951)

(18) W.Harth.- Z.angew.Phys.,14,12(1962)

(19) A.F.Joffe.- The physics of crystals,p.140-143,N.Y., McGraw-Hill(1928)

(20) S.Dushman.- Rev.Mod.Phys.,2,381(1930)

(21) S.Goldsztaub, G.David, J.P.Deville, B.Lang.- C.R.Ac.Sci., B262,1718(1966)

(22) K.Müller, C.C.Chang.- A paraître dans Surface Science

(23) P.D.Mercer.- Vacuum, 17,267(1967)

(24) J.P.Deville, J.P.Eberhart, S.Goldsztaub.- C.R.Ac.Sci., B264,289(1967)

(25) E.W.Radoslovich.- Acta Cryst.,13,919(1960)

(26) L.Gatineau.- Bull.Soc.Fr.Minér.Crist.,87,321(1964)

(27) L.Gatineau.- C.R.Ac.Sci.,B256,4648(1963)

(28) J.P.Deville, J.P.Eberhart, S.Goldsztaub.- C.R.Ac.Sci., B264,124(1967)

(29) J.H.de Boer.- Adv.Colloid.Sci.,3,1(1950)

(30) J.Frenkel.- Z.Phys.,26,117(1924)

(31) G.H.Wannier.- Elements of solid state theory,p.181, Cambridge Univ.Press(1959)

(32) N.F.Mott, R.W.Gurney.- Electronic processes in ionic crystals,p.173,N.Y.,Dover Publ.(1964)

(33) L.Holland.- The properties of glass surfaces, chap.4, L.,Chapman and Hall(1964)

(34) B.Lang.- A paraître dans Vacuum

- APPENDICE -

Le problème est de déterminer à quel potentiel la surface du cristal isolant se charge dans les conditions de la diffraction (courant électronique permanent, espace équipotentiel entourant le cristal, énergie des électrons telle que $\delta > 1$).

On suppose, de plus, que:

- le courant de fuite à travers le cristal est négligeable,
- le courant incident est assez faible pour qu'on puisse négliger la charge d'espace devant le cristal.

1) Condition d'équilibre

Il y a deux phénomènes qui agissent en sens inverses: d'une part, la surface a tendance à se charger positivement, puisque $\delta > 1$; d'autre part, les électrons secondaires de faible énergie se trouvent soumis à un champ retardateur.

En tenant compte de ces deux effets, on peut exprimer le courant de charge:

$$i_o = (\delta-1)i_p - \int_0^{\varepsilon} f(V_s)\, dV_s \qquad (I)$$

Dans cette expression:

i_p est le courant primaire,

V_s est l'énergie des électrons secondaires,

$f(V_s)$ est le nombre d'électrons secondaires d'énergie comprise entre V_s et $V_s + dV_s$,

ε est le potentiel de la surface du cristal par rapport à la grille G_1 (dont le potentiel est pris égal à zéro).

Le premier terme de (I) représente le courant dû à l'excès d'électrons secondaires (par rapport au cas $\delta = 1$), quelle que soit leur énergie.

Le second terme de (I) représente le courant correspondant aux électrons secondaires repoussés par la différence de potentiel ε, c'est-à-dire le nombre d'électrons secondaires d'énergie comprise entre 0 et ε.

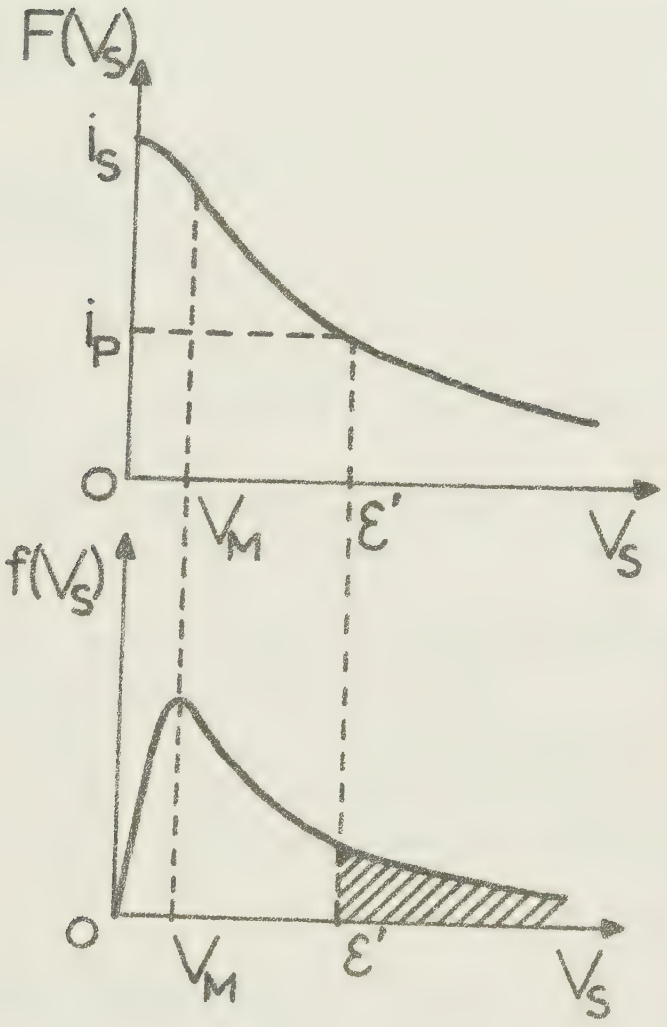


Figure 39 Distribution énergétique des électrons secondaires et charge positive de la surface d'un isolant.

A l'instant zéro (impact du faisceau), le courant de charge est maximum:

$$i_c = (\delta-1)i_p = i_s - i_p$$

où i_s est le courant secondaire quand $\varepsilon = 0$.

Ensuite, i_c diminue en fonction du temps à mesure que ε augmente. On atteint un état d'équilibre lorsque:

$$i_c = 0.$$

Pratiquement, cet équilibre est atteint en un temps d'une fraction de milliseconde.

Le potentiel d'équilibre de la surface ε' satisfait donc à l'équation:

$$(\delta-1)i_p = \int_0^{\varepsilon'} f(V_s)dV_s \qquad (II)$$

En conséquence, le potentiel auquel la surface du cristal isolant se charge dépend:

- du coefficient d'émission secondaire $\delta(V_p)$,
- de la loi de distribution énergétique des électrons secondaires $f(V_s)$.

Remarquons que la distribution énergétique varie,elle aussi, suivant l'énergie primaire V_p (figure 9).

Si donc on connaît (pour une énergie primaire déterminée) le coefficient δ et la distribution énergétique, on peut, en principe, calculer le potentiel auquel se charge la surface du cristal.

2) Interprétation graphique

Supposons que,par une mesure en champ retardateur,nous connaissions la distribution énergétique; la fonction $F(V_s)$ correspond à la courbe cumulative, la fonction $f(V_s)$ à la courbe dérivée (figure 39). La condition d'équilibre exprime qu'il y a autant d'électrons quittant le cristal que d'électrons incidents.

Si l'on considère la courbe cumulative, cela signifie que ε' est l'abcisse du point de la courbe dont l'ordonnée est i_p.

Si l'on considère la courbe dérivée, l'interprétation est la suivante: l'aire comprise sous la courbe à droite de l'abcisse ε' représente le courant primaire i_p (l'aire totale étant i_s).

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Strasbourg, le 10 Avril 1969

Le Président du Jury,

S.GOLDSZTAUB.

VU et Permis d'imprimer
Strasbourg, le 25 Avril 1969

LE DOYEN,
J.H. VIVIEN.